Postverlagsort Dresden

BAND 90 MÄRZ 1940 HEFT 3

UNIVERSITY OF HAWAII
JUNC 1940
LIBRARY

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR WISSENSCHAFTLICHE UND TECHNISCHE KOLLOIDCHEMIE

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie und für die Veröffentlichungen der **Kolloid-Gesellschaft** / Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgelehrter und Praktiker herausgegeben von

WOLFGANG OSTWALD
(UNIVERSITÄT LEIPZIG)

REFERATENTEIL UNTER DER REDAKTION VON Dr. Dr. **R. E. LIESEGANG**, FRANKFURT A. M.
PATENTTEIL UNTER DER REDAKTION VON DIPL.-ING. Dr. Dr. **J. REITSTÖTTER**, BERLIN

INHALT

Aus der Kolloid-Abteilung des Physikalisch-chemischen Institutes der Universität Leipzig.

Erbring, H. (Leipzig), Stabilitätsverhältnisse in Organosolen einiger Hochmolekularer (mit 19 Abb.) 257

Aus dem Hygienischen Institut der Hansestadt Hamburg (Direktor: Prof. Dr. K. Süpfle).

Schultze, K. (Hamburg), Kapillargesetze des Bodens (mit 6 Abb.) 268

Aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Sofia, Bulgarien.

Kolarow, N. (Sofia, Bulgarien), Über die Flüchtigkeit der kleinen Teilchen von Salzkristallen mit und ohne polymorpher Umwandlung (mit 8 Abb.) 294

Willems, J. (Krefeld), Über orientierte Aufwachsungen von Somatoiden (mit 4 Abb.) 298

Aus dem Laboratorium für organische Chemie der Universität Bukarest, Rumänien.

Angelescu, E., und **St. Szász** (Bukarest, Rumänien), Beiträge zur Kenntnis der Kolloidchemie der Systeme: Seifen—Kresol—Wasser, V. Die Viskosität von Stearatlösungen in Gegenwart von Elektrolyt und Kresol (mit 18 Abb.) 302

Aus dem Laboratorium für Zellulosechemie der Technischen Hochschule zu Tokio, Japan.

Kanamaru, K., und **T. Takada** (Tokio, Japan), Über das elektrokinetische Potential von Zellulose und deren Derivaten (mit 3 Abb.) 315

Aus der Kolloid-Abteilung des Physikalisch-chemischen Institutes der Universität Leipzig.

Kandilarow, G. G. (Sofia, Bulgarien), Sedimentvolumina und Sedimentationsgeschwindigkeit von polydispersen Kaolin-, Quarz- und Bodenpulvern in Elektrolytlösungen, I. (mit 11 Abb.) 320

WISSENSCHAFTLICHE UND TECHNISCHE SAMMELREFERATE

Janacek, O. (München), Die Vorgänge bei der Scheidesaturation mit Berücksichtigung der kolloidchemischen Reaktionen 341

Referate:

I. Grenzschichtforschung 349
II. Film- und Fadenforschung 350
III. Kolloidforschung 350
IV. Methoden, Apparate und Analyse 352
V. Mineralogie und Agrikulturchemie . 354
VI. Biochemie und Medizin 354
VII. Technische Kolloidforschung 363

Fortsetzung umstehend.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Bücherbesprechungen:

Röhrs, W., H. Staudinger und R. Vieweg, Fortschritte der Chemie, Physik und Technik der makromolekularen Stoffe. 1. Bd. (mit 4 Abb.) 370

Löwe, F., Optische Messungen des Chemikers und des Mediziners. 3. erweiterte und neubearb. Aufl. (Technische Fortschrittsberichte, Bd. 6) 375

Philipp, C., Technisch verwendbare Emulsionen. 2. erweiterte und neubearbeitete Auflage in zwei Bänden. Bd. II: „Technische Emulsionen in verschiedenen Industriezweigen, ihre Herstellung und Verwendung“ 375

Thirring, H., und O. P. Fuchs-Wien, Photowiderstände 376

Lange, B.-Berlin, Die Photoelemente und und ihre Anwendung. 2. Teil: Technische Anwendung. 2. verbesserte Auflage . . . 376

Schwarz, K. E., Elektrolytische Wanderung in flüssigen und festen Metallen 376

Boström, S., K. Lange, H. Schmidt und P. Stöcklin, Kautschuk und verwandte Stoffe 376

6 Vorträge über „Zerstörungsfreie Prüfverfahren“, „Beständigkeit metallischer Werkstoffe gegenüber Chlorwasserstoff“ und „Korrosion durch Gas in der chemischen Technik und ihre Verhütung“. Dechema-Monographien 103—108, Bd. 11 377

Thiene, H., Glas. Zweiter Band . . . 377

Oellerich, W., Die Glasfaser. Glaswatte und Glaswolle in Haus, Gewerbe und Industrie 377

Mehmel, M.-Rostock, Nomogramme zum Mineralbestimmen mit Röntgenstrahlen. Mit einem Sonderdruck: Datensammlung zum Mineralbestimmen mit Röntgenstrahlen. Teil I aus „Fortschritte der Mineralogie, Kristallographie und Petrographie“. Bd. 23, Teil 2 378

Schiebl, K., Wärmewirtschaft in der Zuckerindustrie. 2. völlig neubearbeitete Auflage 378

Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure. Jahresbericht 1938. — Carl Gustav Schwalbe-Gedenkschrift 379

Kunstseide- und Zellwolle-Taschenbuch. 7. neubearbeitete und erweiterte Auflage 379

Vogel, H., Die Sulfitzellstoff-Ablauge und ihre Verwertung. Neue Folge Heft 43 . 379

Roffo, A. H., Boletin del Instituto de Medicina. Experimental para el estudio y tratamiento del cancer. Bd. 16, Nr. 50 . . 379

Patent-Teil

Aus der Patentabteilung des Deutschen Zellwollring, e. V., Berlin.

Steimmig, F., Kunststoffe, insbesondere Fäden, Streifen, Bänder usw. aus hochpolymeren Gebilden 379

Berichtigung 384

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Zeitschrift“** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Lauffer, M. A., und W. M. Stanley, Die Kolloidchemie des Tabakmosaikvirus.

Waeser, B., Arbeiten und Patente über Spurelemente in Düngemitteln, II, III.

Kandilarow, G. G., Sedimentvolumina von polydispersen Kaolinpulvern in Elektrolytlösungen, II.

Bredée, H. L., und J. de Booys, Die Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität, IV.

Broese, S., Elektrolytadsorption und Aktivitätskoeffizient, IV.

Kruyt, H. R., und H. Kunst, Dielektrische Messungen an Kolloiden.

Lamm, O., und H. Högberg, Refraktometrische Messung der freien Diffusion der Seifen in wässeriger Lösung.

Jühling, Liselotte, Lipoide und Blutgerinnung.

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Beihefte“** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Küntzel, A., u. Doehner, Der Lösungszustand und das Quellungsverhalten des Kaseins in der Milch.

Samec, M., Die neueren Ergebnisse der Stärkeforschung. III.

Die „Kolloid-Zeitschrift“ erscheint monatlich. Jedes Heft ist etwa 6—8 Bogen stark: 25 Bogen = 400 Seiten (einschl. Inhaltsverzeichnis und ausführlichem Autoren- und Sachregister) bilden einen Band. Preis des Bandes RM 20.—. Im Jahre erscheinen 4 Bände. — Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die „Kolloid-Zeitschrift“ zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. — Die „Kolloid-Zeitschrift“ ist durch alle Buchhandlungen, Postanstalten des In- und Auslandes, sowie direkt vom Verlag zu beziehen.

Alle geschäftlichen Mitteilungen, Zahlungen, Anzeigen usw. direkt an den Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32, erbeten.

Zahlungen für den Verlag Theodor Steinkopff, Dresden, können auf nachstehende Konten geleistet werden:

Bankkonten: Allgemeine Deutsche Creditanstalt, Dresden, Depositenkasse B — Reichsbank-Girokonto Dresden Nr. 7245 — Rumänische Kreditbank, Bukarest — Deutsche Bank, Filiale Istanbul.

Postscheckkonten: Dresden 17417, Belgrad 68151, Budapest 13175, Prag 500770, Riga 4684, Warschau 194317, Zürich VIII 25401.

Alle redaktionellen Zuschriften, Beiträge usw. sind an den Schriftleiter Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstr. 2, zu richten. — Es wird als selbstverständlich vorausgesetzt, daß die der Schriftleitung eingesandten Manuskripte nicht bereits anderweitig veröffentlichte Resultate behandeln.

Autoren von Originalarbeiten erhalten 75 Sonderdrucke kostenlos. Weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.

Die Herren Autoren werden gebeten, ihre Arbeiten in möglichst gedrängter Kürze abzuschließen.

Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

90. Band März 1940 Heft 3

Aus der Kolloid-Abteilung des Physikalisch-chemischen Instituts der Universität Leipzig

Stabilitätsverhältnisse in Organosolen einiger Hochmolekularer.

Von H. Erbring (Leipzig). (Eingegangen am 15. Februar 1940)

1. Die Löslichkeit hochmolekularer Substanzen ist wiederholt Gegenstand eingehender Forschung gewesen. Dabei hat sich als fruchtbar erwiesen, die Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und zu lösendem Stoff nicht allein unter chemischen Gesichtspunkten nur zu betrachten, sondern auch durch Heranziehen physikalischer, insbesondere elektrischer Daten des Lösungsmittels wie Dielektrizitätskonstante, Dipolmoment oder eine Verknüpfung beider u. dgl., unsere Vorstellungen über den Lösungsvorgang zu erweitern. Wenn das bisher in dieser Richtung vorliegende Versuchsmaterial auch noch keine endgültigen Schlußfolgerungen gestattet — nicht zuletzt, da die dielektrischen Eigenschaften der zu lösenden hochmolekularen Substanzen selbst bisher noch unberücksichtigt geblieben sind — so hat sich bei einer Reihe besonders ausführlich untersuchter Einzelbeispiele eine gute Ordnung bezüglich der Wirkung zwischen hochmolekularer Substanz und Lösungsmittel ergeben[1]). So ist z. B. die Funktion $\frac{\mu^2}{\varepsilon}$ (μ = Dipolmoment, ε = Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit) imstande, in ziemlich guter Annäherung Auskunft zu geben, ob eine Flüssigkeit als Lösungsmitel, Quellungsmittel oder Nichtlöser für eine bestimmte hochmolekulare Substanz anzusehen ist.

Weniger bisher erforscht sind dagegen die Bedingungen, die den entgegengesetzten Vorgang kennzeichnen, das Wiederausfällen der hochmolekularen Substanz aus ihrer Lösung. Man pflegt zwar diesen Weg üblicherweise einzuschlagen, wenn es sich darum handelt, hochpolymere Stoffe einer Reinigung zu unterwerfen. Dies kann bekanntlich dadurch geschehen, daß man durch fraktionierte Zugabe eines Nichtlösungsmittels, das im Lösungsmittel selbst löslich ist, eine fraktionierende Fällung der Substanz herbeiführt. Da bei diesen Reinigungsmethoden jedoch in erster Linie die Eigenschaften der anfallenden Produkte interessieren, war es in der Methode weniger begründet, auch den Fällungsvorgang selbst einer genaueren Beobachtung zu unterziehen. Nimmt man als Fällungsmittel Alkohole, wie Methanol oder Butanol, so liegt der Gedanke nahe, einmal die fällende Wirkung innerhalb der gesamten homologen Alkoholreihe zu studieren. Solche Messungen sind bereits verschiedentlich von H. Erbring und Mitarbeitern durchgeführt worden[2]). Eine Kenntnis des Einflusses homologer Alkohole auf die Stabilität von Organosolen beispielsweise hochmolekularer Substanzen ist aber in mehrfacher Hinsicht von Interesse. Zunächst entsteht die Frage, ob es möglich ist, die fällende Wirkung der Alkohole quantitativ mit ihrem Molekulargewicht bzw. ihrer Kohlenstoffzahl zu verknüpfen. Sodann kann man versuchen, zur Kennzeichnung des Fällungsvorganges elektrische Funktionen der Alkohole heranzuziehen. Mit anderen Worten, man kann die gleichen Beziehungen prüfen, die bei der Diskussion der Lösungsvorgänge üblich sind.

Auch in anwendungstechnischer Richtung ist ein Studium der Wirkung homologer Alkohole auf Lösungen hochmolekularer Substanzen und die Ermittlung ihrer Fällungskonzentrationen von Bedeutung. So ist es mitunter notwendig zu wissen, ob die Verschnittfähigkeit, ausgedrückt z. B. in „Alkoholzahlen", für eine gegebene Lösung innerhalb der Reihe homologer Alkohole zu- oder abnimmt. Da die Angaben etwa für Äthanol keinerlei Schlüsse in der einen oder anderen Richtung zulassen, ist eine systematische Untersuchung der einzelnen Alkoholstabilitätsbereiche daher am Platze.

Gegenstand vorliegender Arbeit ist deshalb das Studium des Fällungsverlaufs einiger Hochmolekularer in Lösung bei Zufügung homologer Alkohole. Die Fällung wurde optisch durch Messung der Trübungsintensitäten bei zunehmenden Alkoholkonzentrationen verfolgt. Diese Methode, d. i. Aufnahme der gesamten nephelometrischen Fällungskurve, liefert uns einen besseren Einblick in die Wirkung des Alkohols als etwa nur die Festlegung der Fällungskonzentration allein.

[1]) Wo. Ostwald und H. Ortloff, Kolloid-Z. **59**, 25 (1932); W. Moll, Kolloid-Beih. **49**, 1 (1939).

[2]) H. Erbring und K. Sakurada, Kolloid-Z. **73**, 191 (1935); H. Erbring und K. Wenstöp, Kolloid-Z. **85**, 342 (1938).

2. Die Messungen wurden sowohl im Zeiss-schen Stufenphotometer in Verbindung mit dem Trübungsmesser als auch in einer Apparatur unter Verwendung einer Photozelle durchgeführt, bei der die Lichtintensitäten als Ströme gemessen wurden. Alle im Zeiss'schen Nephelometer ausgeführten Messungen sind bei gleicher Vergleichshelligkeit und gleichem Filter (L II, grün) vorgenommen. Als Flüssigkeitsbehälter dienten besondere, optisch einwandfreie Wägegläschen mit eingeschliffenem Stopfen, deren Eigentrübung bei beliebiger Stellung im Nephelometer gleich war. Die Ablesung an der Photometertrommel wurde stets drei Minuten nach Zugabe der entsprechenden Alkoholmengen ausgeführt. Die angegebenen Prozente relativer Trübung stellen Mittelwerte aus mehreren Ablesungen dar. Die für die Lichtabsorptionsmessungen benutzte Apparatur war die gleiche, wie sie an anderer Stelle bereits beschrieben ist[3]). Als Photozelle diente eine blauempfindliche Vakuumzelle der Firma Otto Pressler, Leipzig.

An hochmolekularen Substanzen wurden untersucht: Polyvinylchlorid, Polyisobutylen, Polymethacrylsäuremethylester (hochpolymer), Polymethacrylsäuremethylester (niedrigpolymer), Benzylzellulose (hochviskos) und Benzylzellulose (niedrigviskos). Zum Vergleich wurden herangezogen Polystyrol, Kautschuk und Azetylzellulose. Die verwandten Alkohole waren n-Alkohole.

3. Polyvinylchlorid. Als Lösungsmittel diente Methyläthylketon. Die Konzentration an Polyvinylchlorid betrug wie bei allen später untersuchten Stoffen stets 1 Proz. Die Alkoholzusätze beziehen sich auf jeweils 50 g Lösung. In Tabelle I und Fig. 1 sind die Ergebnisse zusammengefaßt.

Tabelle I und Figur 1 zeigen, daß die fällende Wirkung der Alkohole eine regelmäßige Abnahme erfährt mit steigendem Molekulargewicht des Alkohols. Entsprechend der verschieden starken Fällungskraft der Alkohole auf Polyvinylchlorid ist auch der verschiedene Verlauf der Fällungskurve. Während bei den stärker fällungsaktiven niedermolekularen Alkoholen bereits nach den ersten Alkoholzusätzen eine Trübung des Sols eintritt, existiert bei den höhermolekularen Alkoholen ein breites Konzentrationsgebiet, in dessen Grenzen der Alkohol eine erkennbare Wirkung nicht ausübt. Es macht sich sogar vielmehr der Verdünnungseinfluß in dem Auftreten einer zunächst vorhandenen Trübungsverminderung noch

[3]) H. A. Wannow, Kolloid-Beih. **50**, 367 (1939).

Tabelle I. Polyvinylchlorid in Methyläthylketon.

Methylalkohol		Äthylalkohol		Propylalkohol	
ccm Alkohol	% rel. Trübg.	ccm Alkohol	% rel. Trübg.	ccm Alkohol	% rel. Trübg.
—	45	—	45	—	45
3,0	52	5,0	51	4,5	46
6,0	75	9,5	72	9,5	52
11,0	295	16,0	208	17,0	99
13,0	500	18,0	310	19,8	160
		19,0	452	20,7	187
				23,5	265
				24,8	335
				25,8	372
				26,1	402
				26,5	467
Butylalkohol		Hexylalkohol		Heptylalkohol	
—	45	—	45	—	45
5,2	45	7,0	41	6,5	39
12,2	45	11,0	42	12,25	38
24,0	65	18,8	42	19,25	38
30,5	98	24,2	43	24,0	39
34,0	144	32,2	56	29,2	40
37,5	220	35,5	59	36,8	52
40,0	305	44,2	102	42,2	73
45,0	480	48,0	132	45,7	95
		50,7	188	52,0	150
		54,0	235	60,0	250
		56,7	288	68,0	402
		58,5	325	72,5	503
		60,5	400		
		62,5	465		

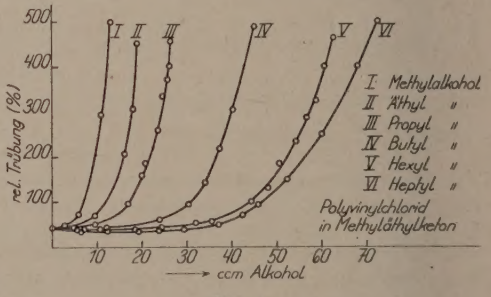


Fig. 1

geltend. Auch das Steigungsmaß der Fällungskurven für die verschiedenen Alkohole im Bereiche der Grenzkonzentrationen an Alkoholen ist für die einzelnen Homologen verschieden. Es verläuft weniger steil mit ansteigendem Molekulargewicht des Alkohols.

4. Polyisobutylen. Als Lösungsmittel für diesen Kunststoff wurde Methylenchlorid verwandt. Die Ergebnisse sind in Tabelle II und Fig. 2 zusammengefaßt dargestellt.

Tabelle II.
Polyisobutylen in Methylenchlorid.

Methylalkohol		Äthylalkohol		Propylalkohol	
ccm Alkohol	% rel. Trübg.	ccm Alkohol	% rel. Trübg.	ccm Alkohol	% rel. Trübg.
—	30	—	30	—	30
0,25	34	0,9	30	1,5	30
0,75	40	1,9	35	2,1	32
1,75	82	2,7	60	2,8	35
1,9	110	3,2	120	3,6	50
2,1	250	3,3	200	4,3	82
2,15	450	3,5	495	4,6	120
				4,9	245
				5,0	500

Butylalkohol		Hexylalkohol		Heptylalkohol	
—	30	—	30	—	30
2,1	28	1,5	28	2,1	28
3,8	28	3,8	27	3,0	26
5,0	29	5,8	30	6,1	30
6,1	35	8,2	40	8,4	32
6,8	52	9,6	58	10,2	35
7,2	80	10,4	100	12,2	45
7,5	150	11,1	205	13,3	80
7,9	400	11,3	280	14,2	200
		11,5	400	14,8	385
		11,7	550	15,0	650

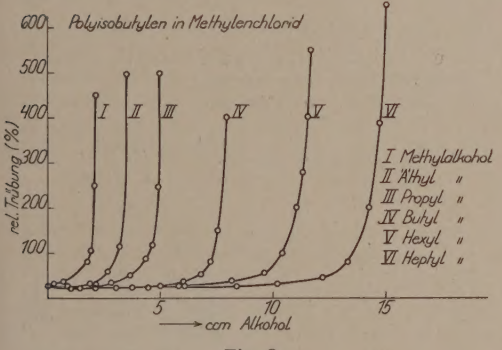


Fig. 2

Wir erhalten ein völlig analoges Bild wie bei dem zuvor betrachteten Polyvinylprodukt. Wiederum nimmt die Fällungskraft der Alkohole ab mit zunehmendem Molekulargewicht. Die Fällungskonzentrationen liegen jedoch bei erheblich geringeren Alkoholgehalten der Lösung. Die Gestalt der Fällungskurven aller Alkohole — auch der höhermolekularen — entspricht daher derjenigen der niedermolekularen beim Polyvinylchlorid. Methyläthylketon ist somit ein besseres Lösungsmittel für Polyvinylchlorid als Methylenchlorid für Polyisobutylen.

Wie aus Tabelle II und Fig. 2 im einzelnen hervorgeht, macht sich vom Butanol aufwärts gleichfalls der Verdünnungseinfluß zunächst noch geltend. Der Anstieg der Kurven ist bei allen Alkoholen ziemlich extrem. Der Fällungsvorgang vollzieht sich also überall innerhalb sehr geringer Alkoholkonzentrationen, die nur wenige Zehntelkubikzentimeter betragen.

5. Polymethacrylsäuremethylester (hochpolymer). Der Polymethacrylsäuremethylester wurde in Benzol gelöst. Die Alkohole wurden zu 50 g der 1proz. Lösung zugefügt. Tabelle III und Fig. 3 enthalten die Versuchsergebisse. In die Tabelle sind nicht alle Meßwerte aufgenommen, da im Bereich der anfänglichen geringen Trübungen die Werte ohne Interesse sind. Aus dem gleichen Grunde ist auch der Anfangsteil der Kurven wegen der unzulänglichen Bestimmung dieser geringen Trübungen nicht gezeichnet.

Tabelle III. Polymethacrylsäuremethylester (hochpolymer) in Benzol.

Methylalkohol		Äthylalkohol		Propylalkohol	
ccm Alkohol	% rel. Trübg.	ccm Alkohol	% rel. Trübg.	ccm Alkohol	% rel. Trübg.
—	~1,5	—	~1,5	—	~1,5
10,0	~2	10,0	~2	20	~2
19,8	~2	20,0	~2	40	~4
44,5	~4	35	~3	70	8
54,0	5	54,5	5	94	15
67,0	7	67,5	8	99	28
74	9	85,5	11	100	80
80	10	90	12	100,5	250
98,0	12	94,5	14		
103,5	14	99	15		
107	15	103	20		
110,5	20	105	46		
113	42	106	80		
114,5	78	107	200		
115	120				
115,5	200				
115,8	220				

Butylalkohol		Amylalkohol		Hexylalkohol	
—	~1,5	—	~1,5	—	~1,5
20	~2	20	~2	20	~2
60	5	40	~3	40	~3
85,5	10	60	5	68	8
91,5	20	82	20	71	12
93	42	83	36	72,5	30
94	120	83,5	100	73	68
95	240	84	230	74	120
				75	275

Heptylalkohol		Oktylalkohol		Nonylalkohol	
—	~1,5	—	~1,5	—	~1,5
20	~2	20	~2	20	~2
40	~4	30	~4	30	~4
60	11	50	11	40,5	12
63	16	53,5	20	44	46
65	34	55,5	100	45,0	74
66	70	56	264	45,5	118
67	208			46	240
67,5	286				

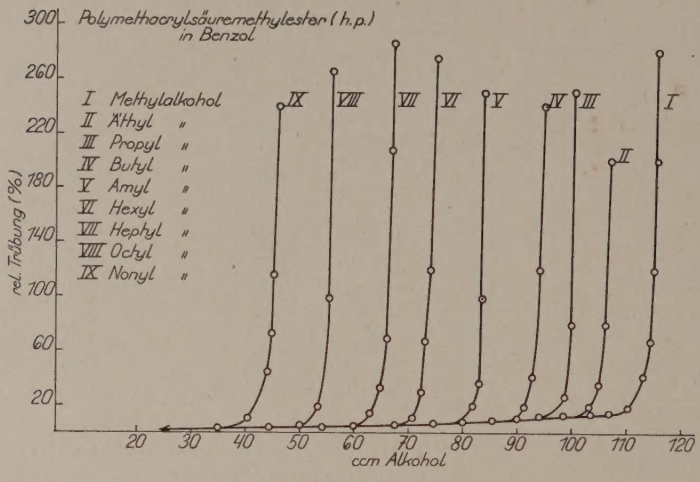


Fig. 3

Das wichtigste Ergebnis dieser Meßserie ist die Umkehr der Alkoholreihe. Die Fällungskraft nimmt ab mit kleiner werdendem Molekulargewicht des Alkohols, im Gegensatz zu den bisher betrachteten Beispielen, bei denen die umgekehrte Beziehung galt. Die Abnahme verläuft vom Nonyl- bis zum Methylalkohol völlig regelmäßig ohne Ausnahme. Ein zunächst beobachtetes Herausfallen des Propylalkohols aus der Reihe konnte durch mehrmaliges Destillieren des Alkohols und Trocknen über Na_2SO_4, wasserfrei, bald beseitigt werden.

Das Ansteigen der Trübungskurven verläuft bei allen Alkoholen gleichartig. Bis zu einer gewissen Konzentration verhält sich der Alkohol praktisch inaktiv, um dann in seiner Wirkung plötzlich stark hervorzutreten. Die Grundkurve ist für alle Alkohole gemeinsam gezeichnet worden, da sie im Bereiche der geringen Trübungen verläuft und Unterschiede in diesen geringen Trübungsgebieten nicht mehr mit Sicherheit festzustellen sind.

6. Polymethacrylsäuremethylester (niedrigpolymer). In gleicher Weise wurde auch ein Polymethacrylsäureester, niedrigpolymer, untersucht, der ebenfalls in Benzol gelöst wurde. Zur qualitativen Kennzeichnung der unterschiedlichen Polymerisationsstufen der Ester seien die Viskositäten beider Lösungen angeführt:

Polymethacrylsäuremethylester (hochpolymer) in Benzol, 1 Proz. $\eta_{rel.} = 6{,}95$.

Polymethacrylsäuremethylester (niedrigpolymer) in Benzol, 1 Proz. $\eta_{rel.} = 1{,}76$.

Die in Tabelle IV und Fig. 4 dargestellten Ergebnisse zeigen ein völlig ähnliches Bild, wie es bei dem hochpolymeren Produkt beschrieben ist. Damit ist gleichzeitig die gute Reproduzierbarkeit der angewandten nephelometrischen Titrationsmethode unter Beweis gestellt. Selbstverständlich ist hierfür Vorbedingung, daß in bezug auf Art der Zugabe des Fällungsmittels wie Geschwindigkeit, Rührmethode, Zeit der Einwirkung usw. stets in gleichmäßiger Weise gearbeitet werden muß, wie dies bei allen durchgeführten Versuchen immer geschah.

Aus der Figur geht das in jeder Beziehung analoge Fällungsverhalten der Alkohole hervor. Der niedrigstmolekulare Alkohol besitzt die geringste, der höchstmolekulare die stärkste Fällungskraft. Die Fällungsreihe bei dem niedrig-

Tabelle IV. Polymethacrylsäuremethylester (niedrigpolymer) in Benzol.

Methylalkohol		Äthylalkohol		Propylalkohol	
ccm Alkohol	% rel. Trübg.	ccm Alkohol	% rel. Trübg.	ccm Alkohol	% rel. Trübg.
—	~1,5	—	~1,5	—	~1,5
20	~2	20	~2	20	~2
40	~4	30	~3	60	~4
100	10	80	5	103	9
112,5	11	112,5	10	109	30
120	14	117	20	110	80
123	24	117,5	40	110,5	265
124	80	118	260		
125	160				
126	300				

Butylalkohol		Amylalkohol		Hexylalkohol	
—	~1,5	—	~1,5	—	~1,5
20	~2	20	~2	20	~3
80	5	60	~4	40	~2
102	20	87,5	9	79,5	8
103,5	62	93	21	83,5	19
104	140	94,5	82	84,5	56
104,5	265	95,5	228	86	109
				86,5	259

Heptylalkohol		Oktylalkohol	
—	~1,5	—	~1,5
20	~2	20	~2
40	~3	40	5
72,5	9	67,5	20
75,5	25	69	79
77	81	70	219
77,5	239		

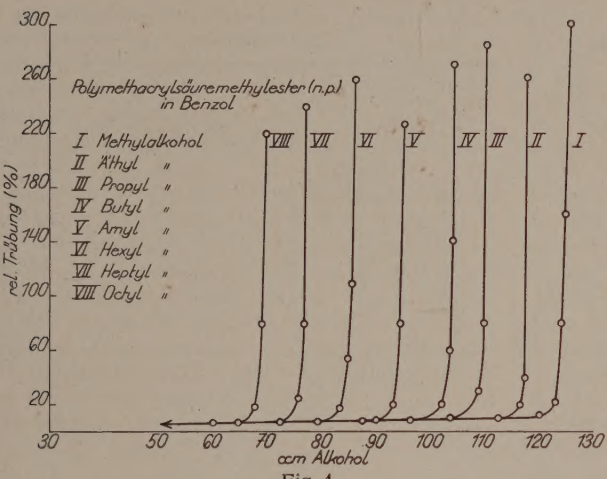


Fig. 4

schon mitgeteilten Ergebnisse, daß es erforderlich ist, möglichst die gesamte Alkoholreihe auf ihre fällende Wirkung gegenüber Lösungen hochmolekularer Stoffe zu untersuchen, ehe man bestimmtere Aussagen über ihr Verhalten machen darf. Im übrigen zeigen die Trübungskurven der einzelnen Alkohole einen ihrer Fällungswirkung ganz entsprechenden Anstieg. Das Steigungsmaß der Kurven nimmt mit abnehmendem Fällungsvermögen des Alkohols gleichfalls ab. Der Verdünnungseinfluß ist daher bei dem am schwächsten wirkenden Alkohol, dem Hexylalkohol, am stärksten. In die Figur ist die dem Oktylalkohol entsprechende Kurve aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mit aufgenommen. Sie würde in unmittelbarer Nähe des Butylalkohols liegen.

polymeren Produkt zeigt also ebenfalls die inverse Beziehung verglichen mit der beim Polyvinylchlorid beobachteten. Die Fällungskonzentrationen selbst liegen bei dem Polymethacrylsäureester geringerer Polymerisationsstufe bei höheren Alkoholgehalten in Übereinstimmung mit der bekannten Erscheinung, daß je nach der Alkoholkonzentration bei Kunststoffen Fraktionen verschiedener Polymerisationsstufen gefällt werden. Die Alkoholgehalte der Lösungen im Zustand der Fällung verschieben sich im Vergleich zu denen des höher polymeren Produkts annähernd um den gleichen Betrag.

7. Benzylzellulose (hochviskos). Benzylzellulose (hochviskos) wurde in Äthylazetat gelöst. Wie üblich beziehen sich die Alkoholzusätze auf jeweils 50 g der 1proz. Lösung. Fällungsverlauf und Fällungsaktivität der Alkohole sind in Tabelle V und Fig. 5 dargestellt.

Erhalten wir bei den beiden zuvor untersuchten hochmolekularen Stoffen entweder Zunahme oder Abnahme des Fällungsvermögens der Alkohole mit ansteigender C-Zahl, so zeigt sich uns bei der Benzylzellulose das Bild eines minimalen Fällungsvermögens bei mittlerer C-Zahl. Die Fällungskonzentration der Alkohole steigt zunächst an bis zum Hexylalkohol, um anschließend beim Heptyl- und Oktylalkohol wieder abzunehmen. Dieses Maximum des Alkoholverbrauchs erfuhr auch trotz mehrfacher Destillation der Alkohole keine Änderung. Die völlig systematische Abnahme der Alkoholkonzentrationen der letzten Glieder macht es wahrscheinlich, daß das angetroffene Aktivitätsminimum reale Bedeutung besitzt. Jedenfalls zeigen die vorliegenden wie die

Tabelle V. Benzylzellulose (hochviskos) in Äthylazetat.

Methylalkohol		Äthylalkohol		Propylalkohol	
ccm Alkohol	% rel. Trübg.	ccm Alkohol	% rel. Trübg.	ccm Alkohol	% rel. Trübg.
—	40	—	40	—	40
1	38	5	38	10	34
5	35	10	33	20	29
17	30	20	28	30	23
20	30	32	32	40	20
26	34	35	62	48,5	20
27	140	36	126	50	37
28	320	36,5	182	51,5	105
		37,5	294	52,5	142
				54,5	278

Butylalkohol		Hexylalkohol	
ccm Alkohol	% rel. Trübung	ccm Alkohol	% rel. Trübung
—	40	—	40
10	32	20	25
30	21	40	18
50	17	60	15
60	18	70	13
67	100	80	15
68	152	87	19
70	205	92	106
70,5	228	95	166
72	250	100,5	228
Heptylalkohol		Oktylalkohol	
—	40	—	40
40	18	20	26
60	14	40	18
79	18	50	19
81	31	60	21
84	70	64,5	60
87	154	65,5	92
90	200	67,5	165
93,5	250	68,2	204

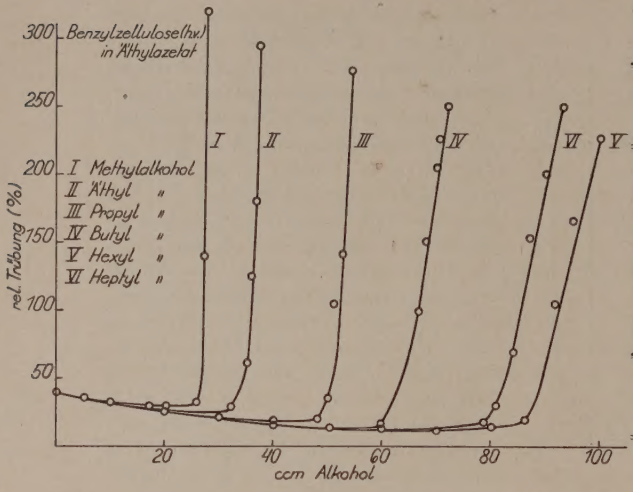


Fig. 5

8. Benzylzellulose (niedrigviskos). Zum Vergleich wurde eine Benzylzellulose (niedrigviskos) untersucht. Das Lösungsmittel war das gleiche: Äthylazetat. Die Viskositäten der 1 proz. Lösungen beider Zellulosen betrugen:

Benzylzellulose (hochviskos) in Äthylazetat, 1 Proz. $\eta_{rel.} = 1{,}95$.

Benzylzellulose (niedrigviskos) in Äthylazetat, 1 Proz. $\eta_{rel.} = 1{,}14$.

Tabelle VI und Fig. 6, die die Ergebnisse der niedrigviskosen Benzylzellulose zusammenfassen, bestätigen das auch bei der hochviskosen Zellulose schon angetroffene minimale Fällungsvermögen des Hexylalkohols. Wiederum nehmen die Fällungskonzentrationen der höheren Alkoholglieder oberhalb Hexylalkohol ab. Die verschiedenartige Aufrichtung der Trübungskurven ist je nach der Aktivität des Alkohols verschieden und aus der Figur deutlich erkennbar. Sie steht in Übereinstimmung mit dem Wirkungsgrad der Alkohole.

Tabelle VI$_1$ Benzylzellulose (niedrigviskos) in Äthylazetat.

Methylalkohol		Äthylalkohol		Propylalkohol	
ccm Alkohol	% rel. Trübg.	ccm Alkohol	% rel. Trübg.	ccm Alkohol	% rel. Trübg.
—	40	—	40	—	40
10	39	20	37	20	38
30	32	35	29	40	25
32,5	34	44	48	50	22
35	140	46	156	58	40
36,8	189	47,5	185	62,5	175
37	205	49	228	64,5	215
				66	234

Butylalkohol		Hexylalkohol	
ccm Alkohol	% rel. Trübung	ccm Alkohol	% rel. Trübung
—	40	—	40
30	31	30	30
65	19	60	20
74	29	80	18
80	112	90	24
81	126	96	74
83	142	101,5	122
89	214	106	138
		109	180
		113	204

Heptylalkohol		Oktylalkohol	
—	40	—	40
40	25	25	31
80	18	55	20
90	59	66	44
95,5	108	67,5	77
101	148	70	125
104	185	72	147
107	203	77,5	212

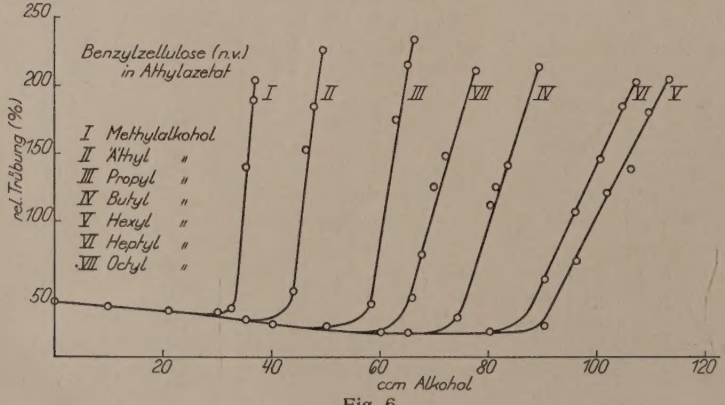


Fig. 6

9. Verfolg des Fällungsverlaufs durch Messung der Lichtabsorption. Die bisher mitgeteilten Trübungsmessungen sind im Zeissschen Stufenphotometer in Verbindung mit dem Trübungsmesser durchgeführt worden. Da bekanntlich Trübungsmessungen bei verschiedendisperser Kolloidfällung mitunter stark streuende Werte liefern können, war es angebracht, die Er-

gebnisse in einer anderweitigen optischen Meßvorrichtung mit objektiver Trübungsablesung zu überprüfen, um sie damit gleichzeitig unabhängig vom Beobachter zu machen. Es wurden deshalb die Lichtdurchlässigkeiten einiger Lösungen während des Fällungsverlaufs bestimmt unter Verwendung einer Photozelle und Messung der Lichtintensitäten als Photoströme. Die Apparatur war die gleiche, wie sie von H. A. Wannow[4]) benutzt wurde. Als Beispiel wurde Polyisobutylen in Methylenchlorid gewählt, das mit Propylalkohol und Hexylalkohol gefällt wurde. Tabelle VII und Fig. 7 zeigen die hierbei erhaltenen Ergebnisse. Die Werte beziehen sich wiederum auf 50 g der Lösung. Die Durchlässigkeit der Ausgangslösung ist gleich 100 gesetzt.

Tabelle VII. Polyisobutylen in Methylenchlorid. Bestimmung der Lichtdurchlässigkeiten.

Propylalkohol		Hexylalkohol	
ccm Alkohol	Durchlässigkeit	ccm Alkohol	Durchlässigkeit
Ausgangslösung	100	Ausgangslösung	100
0,5	98,5	4,3	101,4
1,34	98,0	6	100,9
2	97,0	8	100,4
2,7	95,5	10	96,0
3,4	94,0	11	88,0
4	90,1	11,5	64,3
4,7	70,4	12	6,2
5,1	2,56	14	6,1
6	0,49		

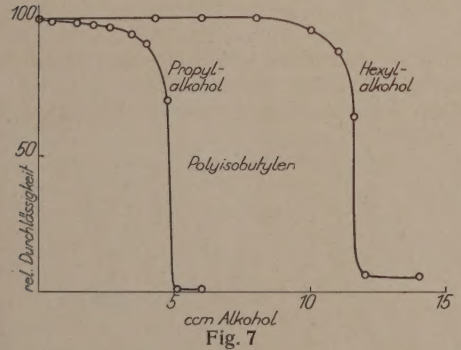


Fig. 7

Fig. 7, in der auf der Ordinate die relativen Durchlässigkeiten und auf der Abszisse die Alkoholgehalte aufgetragen sind, stellt die beobachteten Änderungen der Lichtdurchlässigkeit graphisch dar. Es werden Wendekurven erhalten, deren Wendepunkt ein vergleichbares Maß für die Fällungsaktivität der Alkohole ist. Das starke Abfallen der Kurven entspricht den extremen Trübungszunahmen im Bereich der kritischen Fällungskonzentrationen der Alkohole. Für den Propylalkohol liegt diese im vorliegenden Falle zwischen 4,5 und 5 ccm, für Hexylalkohol zwischen 11 und 12 ccm. Bei einem Vergleich mit Fig. 2 erkennt man die gute Übereinstimmung beider Werte mit den dort gemessenen. Auch in Fig. 2 wird der extreme Anstieg der Trübungskurven bei den gleichen Alkoholgehalten beobachtet. Die geringe Trübungsabnahme beim Hexylalkohol nach den ersten Alkoholzusätzen (siehe Tabelle II) findet ihr Spiegelbild in der schwachen Zunahme der Lichtdurchlässigkeit bei dem gleichen Alkohol, während beim Propylalkohol diese Verdünnungswirkung bei beiden Methoden nicht festgestellt wird. Der experimentelle Befund stimmt also auch in diesem Punkte überein.

Die zur Kontrolle durchgeführten Messungen am Polyisobutylen bestätigen somit in ausgezeichneter Weise die Richtigkeit der im Trübungsmesser erhaltenen Ergebnisse.

10. Viskosimetrischer Verfolg des Fällungsverlaufs. In gleicher Weise wie die Zustandsänderungen der betrachteten Organosole im Verlaufe ihrer Fällung optisch verfolgt wurden, können sie auch einer viskosimetrischen Untersuchung zugrunde gelegt werden. Im vorliegenden Falle ist dies an einigen Beispielen geschehen. Der Verlauf der Viskositätskurven zeigt jedoch keine Besonderheiten. Fig. 8 stellt z. B. den viskosimetrischen Fällungsvorgang von Polymethacrylsäuremethylester in Benzol bei Zufügung von Äthyl- und Heptylalkohol dar, Fig. 9 den von Polyisobutylen in Methylenchlorid bei Zufügung von Hexylalkohol. Die Messungen wurden im Ostwald-Viskosimeter durchgeführt. Die Viskositäten sind als relative Werte eingetragen, d. h. die Durchflußzeiten der Lösungen sind dividiert durch die der jeweils entsprechenden reinen Lösungsmittelgemische.

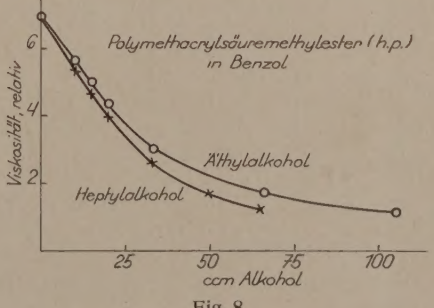


Fig. 8

[4]) H. A. Wannow, loc. cit.

In Fig. 8 beobachtet man eine mit der Verdünnung zunächst lineare Abnahme der Viskosität, die bis zu einem bestimmten Konzentrationsgebiet sich erstreckt. Die Kurve verläuft dann gekrümmt zur Abszisse als Folge der bei weiterem Alkoholzusatz hervorgerufenen dispersitätsverringernden Zustandsänderungen des Kunststoffkolloids, die sich in der Lösung abspielen. Die Kurven für Äthylalkohol und Heptylalkohol fallen nicht aufeinander, wie man erwarten sollte. Der Heptylalkohol wirkt durch seine größere Fällungsaktivität stärker desolvatisierend, seine Kurve verläuft daher unterhalb der des Äthylalkohols.

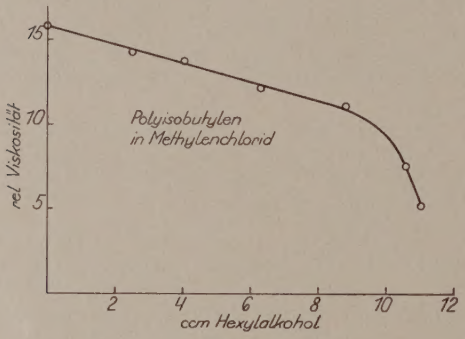


Fig. 9

In Fig. 9 sind die beim Polyisobutylen angetroffenen Verhältnisse dargestellt. Die Kurve verläuft etwas anders. Wir erhalten zunächst wiederum den linearen Anfangsast der Verdünnungskurve. Die Kurve biegt jedoch dann im Zustand eintretender Fällung stark zur Abszisse ab. Die Gesamtkurve würde also einen S-förmigen Verlauf nehmen. Auf eine nähere Analyse der Viskositätskurven ebenso wie des beobachteten unterschiedlichen Verlaufs beider Hochmolekularen wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht eingegangen.

11. Fällungsaktivität und C-Zahl der Alkohole. Die systematische Verschiebung der Alkoholtrübungskurven innerhalb der homologen Reihen legt den Gedanken nahe, daß zwischen der Fällungsaktivität der Alkohole und ihrem Molekulargewicht eine bestimmte gesetzmäßige Beziehung existiert. Eine solche Beziehung wird bei graphischer Verknüpfung gleicher Fällungszustände der Kunststoffkolloide mit der C-Zahl der wirksamen Alkohole in einfachster Weise wiedergegeben. Dieses Verfahren ist im folgenden angewandt worden. Auf eine derartige Beziehung ist auch an früherer Stelle bereits hingewiesen worden[5]).

Die Fig. 10—13 bringen eine Darstellung der Ergebnisse zunächst für diejenigen Hochmolekularen, bei denen die zur Fällung erforderlichen Alkoholmengen mit ansteigender C-Zahl in der homologen Reihe zunehmen. Der niedrigst-

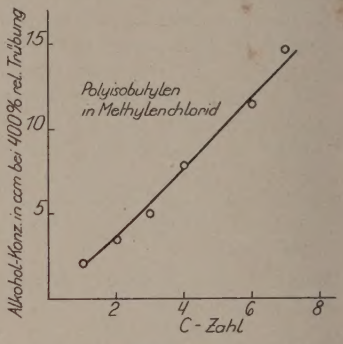


Fig. 10

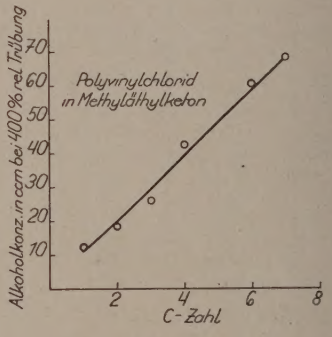


Fig. 11

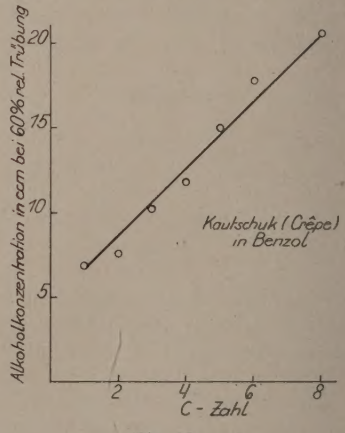


Fig. 12

[5]) H. Erbring und K. Wenstöp, loc. cit.

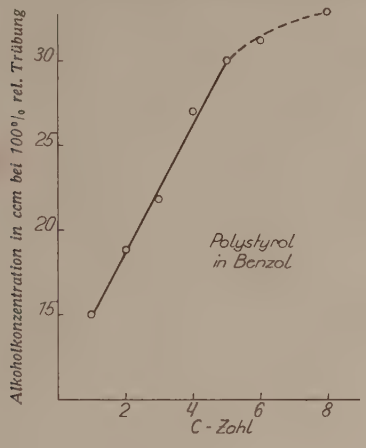


Fig. 13

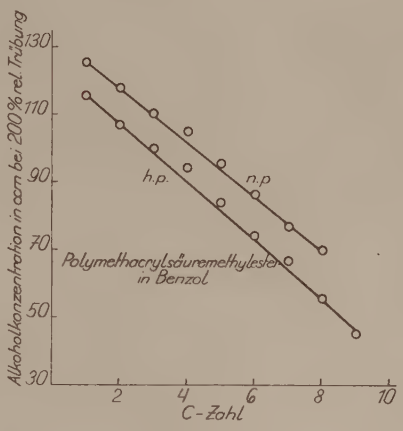


Fig. 14

molekulare Alkohol besitzt also in diesen Fällen die stärkste Fällungskraft. Auf den Abszissen sind jeweils die C-Zahlen der Alkohole, auf den Ordinaten die zur Erzielung korrespondierender Trübungen erforderlichen Alkoholzusätze aufgetragen. Je nach dem Grad der Trübungen liegen diese korrespondierenden Zustände bei verschiedenen Trübungsprozenten. Man erhält eine völlig geradlinige Zunahme der Alkoholkonzentrationen mit steigender C-Zahl, und zwar sowohl beim Polyvinylchlorid, Polyisobutylen und Crêpe-Kautschuk[6]). Lediglich beim Polystyrol wird diese Linearität bei den beiden höchsten Alkoholhomologen nicht mehr gewahrt. Allerdings handelt es sich auch bei diesem Beispiel um eine konzentriertere Lösung (4 Proz.), in den anderen Fällen dagegen um 1proz. Lösungen. Abgesehen von der Tatsache, daß in konzentrierteren Lösungen ganz allgemein Fällungsvorgänge verwickelter sind, ist es jedoch nicht ausgeschlossen, daß die beiden Alkohole geringe Mengen niedermolekularer Verunreinigungen enthalten haben, die einen vorzeitigeren Fällungsvorgang verursachen würden. Die Linearitätsbeziehung bei allen vier Systemen wird jedenfalls durch diese geringe Abweichung nicht gestört.

In Fig. 14 sind die an den beiden verschieden hochpolymeren Polymethacrylsäureestern gewonnenen Ergebnisse in der gleichen Anordnung dargestellt. Hier treffen wir die umgekehrte Beziehung an, nämlich Abnahme der erforderlichen Alkoholmenge mit steigender C-Zahl der Homologen. Wie man sieht, verlaufen auch hier die Konzentrationsänderungen in überraschend einfacher Weise. Die Linearitätsbeziehung erstreckt sich ohne Ausnahme vom Methyl- bis zum Nonylalkohol. Die beiden verschieden hohen Polymerisationsstufen des Esters unterscheiden sich annähernd um einen gleichen Differenzbetrag an zusätzlichem Alkohol. Beide Geraden verlaufen daher praktisch zueinander parallel.

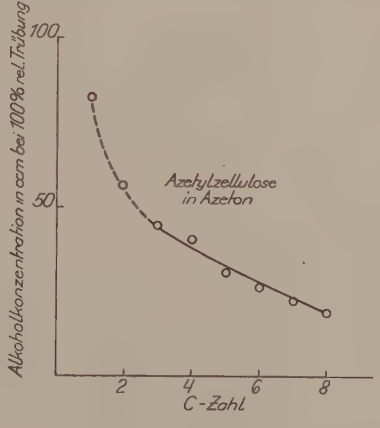


Fig. 15

Fig. 15 bezieht sich auf das System Azetylzellulose in Azeton. Vom Oktyl- bis zum Propylalkohol verläuft die Änderung der für den Trübungsvergleich aufzuwendenden Alkoholmengen mit der C-Zahl ebenfalls linear und nur die beiden am geringsten fällungsaktiven Glieder, in diesem Falle die niederen Glieder Methyl- und Äthylalkohol, weisen ein Abweichen von der Linearität auf.

[6]) Die Fällungswerte für Kautschuk, Polystyrol und Azetylzellulose sind der Arbeit H. Erbring und K. Wenstöp, Kolloid-Z. 85, 342 (1938) entnommen.

Das bei der Benzylzellulose bereits hervorgehobene Aktivitätsminimum bei mittleren Alkoholgliedern wird in der Fig. 16 dargestellt. So-

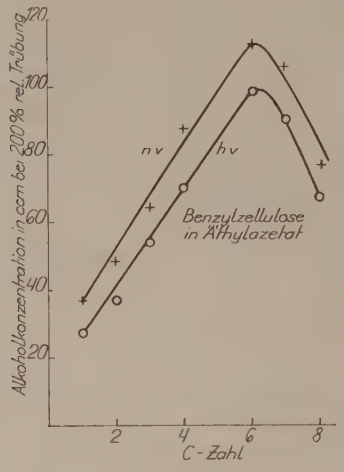


Fig. 16

wohl bei dem hoch- wie niedrigviskosen Zelluloseprodukt ist der am schwächsten wirkende Alkohol der Hexylalkohol. Wie schon betont, blieb dieses Maximum auch bei mehrfacher Reinigung der beiden höhermolekularen Alkohole erhalten. Verzichten wir auf diese beiden letzten Glieder in der Alkoholreihe, so vollzieht sich auch hier die Fällungsordnung in denkbar einfacher Weise.

Zusammengefaßt folgt somit aus den dargestellten Ergebnissen, daß die Fällungsaktivität der Alkohole eine einfache Funktion ihres Molekulargewichts ist. Die Zuordnung der Alkoholreihe ist im einzelnen abhängig von der chemischen Konstitution des betrachteten hochmolekularen Stoffes. Da die Alkohole Flüssigkeiten mit ausgesprochenem Dipolcharakter darstellen, wird man ihre fällende Wirkung als eine Reaktion dieser Dipole mit den Hochmolekularen in Lösung anzusehen haben, in analoger Weise, wie man dies bei der Einwirkung von Elektrolyten auf wässerige lyophile Kolloide zu tun pflegt. Diese Annahme führt zu einer Heranziehung dielektrischer Funktionen der Alkohole und zu der Prüfung, ob zwischen diesen und den Fällungsaktivitäten der Alkohole ähnlich einfache Beziehungen existieren, wie sie bei Lösungsvorgängen wiederholt angetroffen werden.

12. Fällungsaktivität und dielektrisches Verhalten der Alkohole. Die beschriebene Proportionalität zwischen Fällungsvermögen und Molekulargewicht der fällend wirkenden Alkohole macht es notwendig, nach einer näheren Begründung für diese Beziehung zu suchen. Dies kann, wie erwähnt, dadurch geschehen, daß man die dielektrischen Konstanten der Alkohole zu einem genaueren Vergleich heranzieht. Stellt man sich die einzelnen Stufen des Fällungsverlaufs der Kunststoffkolloide als das Ergebnis einer Wechselwirkung zwischen diesen und den Alkoholdipolen vor, so liegt ein solcher Vergleich auf der Hand. Alkohole als Nichtlöser für sämtliche untersuchten Hochmolekularen drängen die Solvatation der gelösten Substanzen, auch wenn sie nur als relativ gering angenommen wird, zurück. Je nach der Alkoholkonzentration ergeben sich verschieden disperse Lösungszustände. Die Ausbildung entstabilisierender Dipolwolken um die Teilchen führt schließlich zu ihrer Fällung. Gemäß dieser Vorstellung entspricht die Alkoholwirkung einem Adsorptionsvorgang und einer damit verknüpften Verdrängung des Lösungsmittels.

Es ist schon früher der Versuch gemacht worden, bei Fällungsvorgängen — verursacht durch Alkohole — dielektrische Funktionen der letzteren zu diskutieren. So ist in einigen Fällen auf eine Symbasie zwischen Fällungskraft und Molekularpolarisation der Alkohole hingewiesen worden[7]). Es ist auch versucht worden, die Funktion $\frac{\mu^2}{\varepsilon}$, die der Spiegelbildkraft eines Dipols bekanntlich proportional ist, in Beziehung zur Fällungskraft der Alkohole zu setzen[8]). Hierbei wurde gefunden, daß beide Größen in einfacher Proportionalität zueinander stehen. Die Fällungskraft ändert sich linear mit der genannten Funktion. Da das Dipolmoment in der homologen Alkoholreihe aber nur eine geringe Variation zeigt, bedeutet dieser Befund gleichzeitig, daß die Fällungskraft der Alkohole in einfacher Beziehung zum reziproken Wert ihrer Dielektrizitätskonstante steht. Diese Beziehung wurde auch in den folgenden Fällen geprüft.

Es wurden zu diesem Zweck die Alkoholkonzentrationen umgerechnet auf Molkonzentrationen unter vorheriger Bestimmung der Dichte und damit des Volumens der zu den einzelnen Versuchen benutzten Ausgangslösungen. Die Fällungskraft der Alkohole ist in reziproken Molaritäten angegeben, Fällungskraft des Methylalkohols gleich 1 gesetzt.

In Fig. 17—19 ist für einige Hochmolekulare, für Polymethacrylsäuremethylester (hochpolymer), Polyisobutylen und Benzylzellulose (hoch-

[7]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **70**, 96 (1935); B. Yamaguchi, Kolloid-Z. **72**, 51 (1935).

[8]) H. Erbring und K. Wenstöp, loc. cit.

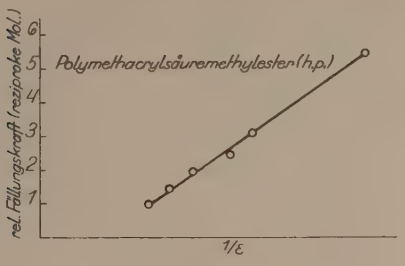


Fig. 17

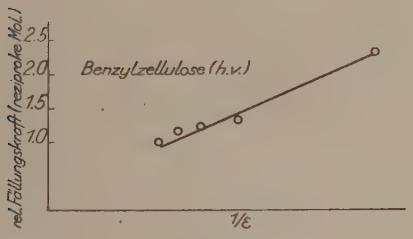


Fig. 18

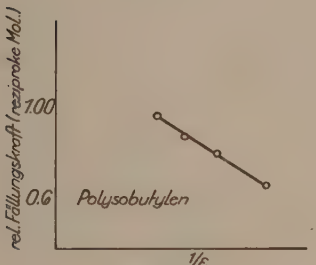


Fig. 19

viskos), die Beziehung zwischen Fällungskraft — $\frac{1}{\varepsilon}$ graphisch dargestellt. Bei allen drei Beispielen ist die Linearität unzweifelhaft vorhanden. Das Ansteigen der Geraden beim Polymethacrylsäureester bedeutet im übrigen, daß mit steigender Fällungskraft eine um so geringere Molkonzentration zur Fällung erforderlich ist (daher die umgekehrte Neigung der Geraden im Vergleich zu Fig. 14). Auch bei der Benzylzellulose erhält man bei der angewandten Darstellung eine einfache Geradlinigkeit. Fig. 19 schließlich gibt ein Beispiel für die anders gerichtete Beziehung, nämlich Abnahme der Fällungskraft mit steigendem Molekulargewicht. Wir beobachten auch hier den einsinnigen Verlauf vom Methyl- bis zum Butylalkohol.

Daß die beschriebene einfache Beziehung bei Berücksichtigung des reziproken Wertes der Dielektrizitätskonstante resultiert, deutet darauf hin, daß es sich allgemein ausgedrückt um eine Kraftwirkung zwischen Solteilchen und Alkoholmolekülen handelt. Das Auftreten der Dielektrizitätskonstante der reinen Alkohole und nicht der der Lösungsmittelgemische in obiger Beziehung könnte möglicherweise bedeuten, daß diese Wechselwirkung an den Grenzflächen der Teilchen sich in geringen molekularen Dimensionen abspielt, in denen vorwiegend die Alkoholmoleküle adsorbiert sind. In diesem Zusammenhang ist schließlich auch der Hinweis von Interesse, daß für die Stabilität von Metallorganosolen die Adsorbierbarkeit von Dipolteilchen gleichfalls von größter Wichtigkeit ist[9]). In dem hier vorliegenden Fall führt eine solche Adsorption zu einer Störung des Lösungsgleichgewichts und damit zu einem Ausfallen der Hochmolekularen.

Zusammenfassung.

Der Fällungsverlauf mehrerer Kunststoffkolloide bei Zufügung homologer Alkohole zu ihren Lösungen wird optisch und viskosimetrisch verfolgt. Untersucht und zum Vergleich herangezogen wurden: Polyvinylchlorid, Polyisobutylen, Polymethacrylsäuremethylester (hochpolymer und niedrigpolymer), Benzylzellulose (hochviskos und niedrigviskos), Polystyrol, Kautschuk und Azetylzellulose. Die Trübungs- bzw. Lichtdurchlässigkeitsbestimmungen wurden im Zeissschen Stufenphotometer in Verbindung mit dem Trübungsmesser und in einer Apparatur mit Photozelle durchgeführt. Die wesentlichsten Ergebnisse sind:

1. Die Fällungswirkung homologer Alkohole auf Polyvinylchlorid und Polyisobutylen nimmt regelmäßig ab mit steigendem Molekulargewicht des Alkohols.

2. Die Alkoholreihe erfährt eine Umkehr bei Lösungen von Polymethacrylsäuremethylester. Die Fällungskraft des Alkohols nimmt zu mit steigendem Molekulargewicht. Diese Zunahme erfolgt regelmäßig und ohne Ausnahme vom Methyl- bis zum Nonylalkohol. Niedriger polymere Produkte haben zu ihrer Fällung ein Mehrerfordernis an Alkohol zur Folge.

3. Benzylzellulose hochviskos und niedrigviskos zeigen eine maximale Stabilität bei Zufügung von Hexylalkohol. Die zur Fällung erforderlichen Alkoholzusätze durchlaufen bei diesem Alkohol ein Maximum, das auch durch Reinigung der höheren Alkoholglieder nicht beseitigt werden konnte.

[9]) Wo. Ostwald, J. F. Ehlers und H. Erbring, Kolloid-Beih. 38, 337 (1933).

4. Die Durchlässigkeitsbestimmungen an Polyisobutylenlösungen bei Zugabe von Propyl- und Hexylalkohol ergeben gleiche Fällungskonzentrationen wie die im Zeiss'schen Trübungsmesser ermittelten.

5. Die viskosimetrischen Fällungskurven der Polymethacrylsäureester wie des Polyisobutylens zeigen keine Besonderheiten.

6. Ein Vergleich korrespondierender Trübungszustände ergibt bei sämtlichen oben genannten Hochmolekularen eine einfache Beziehung zwischen dem Fällungsvermögen der Alkohole und ihrer C-Zahl.

7. Der Fällungsvorgang wird als eine Wirkung der Alkoholdipole angesehen. Die Fällungskraft der Alkohole, ausgedrückt in reziproken Molaritäten, steht in linearer Abhängigkeit vom reziproken Wert der Dielektrizitätskonstante. Eine qualitative Deutung dieser Beziehung wird gegeben.

Aus dem Hygienischen Institut der Hansestadt Hamburg (Direktor: Prof. Dr. K. Süpfle).

Kapillargesetze des Bodens.

Von K. Schultze (Hamburg). (Eingegangen am 2. Februar 1940)

1. Einleitung.

Die Kapillarerscheinungen des Bodens sind sowohl theoretisch wie versuchstechnisch schwierig zu ergründen. Man kann ihnen nur dadurch allmählich näherkommen, daß man zunächst möglichst viele Kapillarbewegungen überhaupt untersucht und einschließlich der Kapillarwandungen so genau wie möglich nachmißt. Erst die Ergebnisse solcher Untersuchungen können die Möglichkeit geben, Kapillarbewegungen des Bodens mit einiger Sicherheit zu erkennen. Diesen Weg habe ich in den voraufgehenden Arbeiten auf die verschiedenste Weise durchzuführen versucht. Die Erkenntnisse, die mir auf diese Weise erwachsen sind, werde ich im folgenden darstellen. Sie stehen vielfach im Widerspruch zu den Anschauungen einiger Forscher des letzten Jahrzehnts, denen einige wichtige Kapillarerscheinungen und -gesetze entgangen sind und die Begriffe wie Benetzung, Steighöhe und Reibungswiderstand in Kapillaren willkürlich behandelt haben.

Eine gewisse Verwirrung begann bereits mit den Bezeichnungen von Versluys, der bekanntlich das in einer Bodensäule aufsteigende Wasser in „kapilläres", „funikuläres" und „penduläres" Wasser eingeteilt hat. So nützlich eine Auseinanderhaltung dieser Erscheinungsformen ist, so darf sie doch nicht irreführend sein. Man kann nämlich zu der Auffassung gelangen, daß das funikuläre und das penduläre Wasser nicht ebenfalls kapillaren, sondern anderen Kräften seine Zustandsform verdanke. Das ist aber ein Irrtum. Diese beiden Bezeichnungen hätten daher den Zusatz „kapillar" haben müssen oder die Bezeichnung „kapillär" hätte einer anderen Platz machen müssen. Vageler (1) sowie Laatsch (2) und andere sind jedenfalls jener irrtümlichen Meinung und sind in ihr noch dadurch bestärkt worden, daß sie angenommen haben, daß in der Zunker'schen Zusammenfassung (3) bereits alle für Wasser und Boden wichtigen Kapillargesetze enthalten sind, was aber nicht der Fall ist. Andere Darstellungen der Kapillargesetze (4—7) wurden von ihnen nicht berücksichtigt. Diese Forscher haben nun versucht, das, was ihnen nicht durch die Kapillargesetze erklärbar erschien, auf andere Weise, und zwar durch den „osmotischen Druck der Schwarmionen" zu deuten. Dieser Auffassung muß auf das Eindringlichste entgegengetreten werden, weil sie von der sorgfältigen Beachtung und weiteren Ausarbeitung der Kapillargesetze abhält und doch selbst nur auf falschen Voraussetzungen, insbesondere auch auf falsch ausgelegten Kapillarversuchen beruht.

2. Der kapillare Steigversuch mit Boden.

Der bekannteste Kapillarversuch der Bodenkunde besteht in dem Aufsteigenlassen von Wasser oder Lösungen in Boden, der sich in einem senkrecht stehenden Glasrohr befindet. Man sieht von außen an der Verfärbung, wie der Boden durch das aufsteigende Wasser naß bzw. feucht wird, und mißt meistens diese Verfärbung nach bestimmten Zeitabschnitten als Steighöhe. Aus den gefundenen Zahlen lassen sich wohl einige Beziehungen gewinnen, aber aus dieser „sichtbaren feuchten Zone" läßt sich nicht die tatsächliche Steighöhe des Wassers feststellen, sie läßt sich vielmehr nur mit Hilfe von Wassergehaltsbestimmungen ermitteln, weil das Wasser, wie besonders Sekera (8) näher ausführt, inmitten des Bodens unsichtbar für den Beschauer noch außerordentlich viel höher steigt. (Die Anwendung eines aufgestreuten Bodens

als Indikator durch diesen Forscher ist bemerkenswert, wenngleich Indikatoren in dieser Beziehung schon öfter gebraucht wurden.) Aber, so möchte ich hier ergänzen, es läßt sich weder aus der Messung der feuchten Zone noch aus den Wassergehaltsbestimmungen erkennen, auf welche Weise der kapillare Aufstieg im Boden überhaupt zustande kommt und wie die Aufstiegszeiten zu erklären sind.

Sekera sagt: „Obwohl sich die Bestimmung der kapillaren Steighöhe des Wassers im Boden bereits in der ältesten bodenkundlichen Literatur vorfindet, wurde dieses Phänomen bisher niemals exakt analysiert und daher in der Regel irrtümlich ausgewertet. Ich werde daher zunächst darlegen müssen, daß wir mit der kapillaren Steighöhe einen Summeneffekt messen, der durch die Übereinanderlagerung mehrerer Teilvorgänge zustande kommt, die nebeneinander mit verschiedener Geschwindigkeit ablaufen." Wie sich Sekera diese Analyse denkt, geht daraus hervor, daß er vornehmlich von der Beeinflussung der Geschwindigkeit durch Strömungswiderstände spricht: Je enger die Kapillaren werden, um so größer ist die Steighöhe, um so mehr wächst aber auch der Strömungswiderstand." Er begnügt sich also, wie das bisher auch die meisten anderen Forscher getan haben, mit „weiten" und „engen" Kapillaren und macht Steigversuche mit Boden in Glasröhren, ohne aber zu einer exakten Analyse des einen oder des anderen zu kommen. Eine exakte Analyse muß erst das Vorhandensein der Strömungswiderstände begründen, ehe sie mit ihnen arbeitet, und dazu beim kleinsten Teilchen anfangen, das ja an sich schon für den Bodenkundler von größtem Interesse ist. Daher werden wir uns hier besonders mit den in der Bodenkunde oft verachteten Glaskapillaren beschäftigen, denn der Nutzen dürfte ziemlich groß sein, auch führen sie mit Leichtigkeit zu den Bodenteilchen, die einzeln für sich die betreffenden Ergebnisse nur in so vermindertem Maße aufweisen, daß sie entweder kaum sichtbar oder doch so gering sind, daß sie nicht zu Messungen ermutigen, wenn man die Vorgänge nicht vorher in vergrößertem Maßstabe an geeigneterem Material gesehen hat.

Vageler hat nun den Aufstieg in mit Boden gefüllten Röhren zum Ausgangspunkt seiner oben genannten neuen Theorie gemacht, die sich u. a. auf folgende Beobachtung gründet: Während man im allgemeinen das Glasrohr an der in das Wasser eintauchenden Seite mit einem das Wasser leicht durchlassenden Stoff zubindet, um das Herausfallen des Bodens zu verhindern, hat dieser Forscher das Rohr an dieser Stelle mit einer schwer durchlässigen Membran versehen. Das Wasser steigt dann nicht in voller Säule im Boden auf, sondern an den einzelnen Bodenteilchen als „Film" aufwärts, überzieht sie weitgehend und gelangt so zu erheblichen Höhen. Erst dann erfolgt zwischen den feuchten Bodenteilchen ein Vollaufstieg, der aber in zahlreichen gröberen Poren noch Luft zurückläßt.

Nach Laatsch hat nun Vageler durch diesen Versuch „überzeugend dargelegt", daß nicht die Kapillarität die Ursache des anfänglich an den einzelnen Bodenteilchen als „Film" vor sich gehenden Wasseraufstieges ist, sondern daß die Kapillarität nur die sekundäre Erscheinung des vollen Aufstieges, gekennzeichnet durch den nach unten gekrümmten Meniskus, bewirkt. Das Wasser steigt danach, auch ganz grundsätzlich, also auch ohne die schwer durchlässige Membran, zuerst infolge des osmotischen Druckes, der durch die Schwarmionen der Bodenteilchen vorhanden ist, an den einzelnen Bodenteilchen auf und darüber hinaus weiter aufwärts bis fast zu ihrer maximalen Steighöhe, dann erst oder wenigstens in einigem Zeitabstand erfolgt an diesen feuchten Bodenteilchen der Aufstieg in „geschlossener Kapillarzone" infolge von Kapillarität. Der Beweis für diese Anschauung wird in dem deutlich trennenden Einfluß der schwer durchlässigen Membran gesehen, denn „tragende Menisken, d. h. nach unten gekrümmte Wasseroberflächen", sind „das Wesentliche aller Kapillarität"; ferner scheint es Vageler und Laatsch beweisend, daß trotz der zweiten Phase, also der geschlossenen Kapillarzone, Luftblasen in zahlreichen gröberen Poren zurückbleiben, die sich nicht mit Wasser füllen. Es ist am deutlichsten, wenn wir diese Vorstellungen mit den Worten von Laatsch hören: „Der in das Steigrohr eingefüllte lufttrockene Boden enthält ja nur wenig hygroskopisches Wasser. Die Schwarmionen eines solchen Bodens sind also bei weitem noch nicht mit Wasser gesättigt, und ihr osmotischer Saugdruck muß beträchtliche Werte aufweisen. Diese Saugleistung ist in der Tat so groß, daß Kapillarkräfte ihr gegenüber völlig zurücktreten. Unter dem Zuge der Saugdrucke steigt das Wasser nun von Teilchen zu Teilchen aufwärts und verdickt damit die Schwarmwasserhüllen. Auch von der Oberfläche der groben, schwarmionenfreien Sandkörner geht eine wenn auch sehr geringe Benetzungsenergie aus, die den filmförmigen Wasseraufstieg fördert.

Sind zwei benachbarte Wasserfilme so dick geworden, daß sie beim Aufstieg zusammenfließen, so entsteht ein Meniskus, der gemäß seiner Oberflächenspannung tragend wirkt und so als einzige Kapillarerscheinung den Wasseraufstieg unterstützt."

3. Kapillarphysikalische Vorstellungen.

Für ihre Vorstellungen über Kapillarität und ihre Ablehnung der Kapillargesetze haben die genannten Forscher zweifellos nur das Kapillarrohr mit kreisrundem Querschnitt zum Vorbilde, wie die Abbildungen bei Vageler (1, S. 115) zeigen; in keiner Weise nehmen sie Bezug auf fortschrittliche Ergebnisse in anderen Abhandlungen (11—13, 15—17, 6, 30, 34). Dann führen sie die Formel: $H = \frac{14{,}82}{r}$ mm an und Laatsch sagt als Grundlage: „Taucht man sehr enge Glasröhren in Wasser ein, so steigt in ihnen das Wasser um so höher an, je enger die Röhrendurchmesser sind." Ihre Vorstellungen gründen sich damit auf einen Satz, der — wie wir weiter unten sehen werden —, nicht nur falsch angebracht, sondern auch in sich irreführend ist. Ferner geht das hervor aus der Vorstellung des nach unten gekrümmten Meniskus, die ebenfalls unzutreffend ist. Für die — längst bekannte — Trennung in zwei Phasen haben die Verff. weder Ursache noch Verlauf richtig erkannt, noch haben sie den Grund für das Übrigbleiben der Luftblasen in groben Poren zutreffend erklärt.

Es ist leicht, aus einem Glasrohr ein Kapillarröhrchen herzustellen und darin den halbkugelförmigen Meniskus zu beobachten. Aber bei dieser Kapillarform ist die Forschung nicht stehengeblieben und, ehe man wie Vageler und Alten (9) mit Rotmistroff (10) die Kapillarröhrchen von einer anscheinend höheren Warte abtut, sollte man sie erst gründlich kennenlernen. Wenn man nämlich Kapillarröhrchen entsprechend handhabt, so können sie erstaunlich weitreichende Antworten (11—31) geben, man darf nur nicht beim kreisrunden Querschnitt stehenbleiben; die Möglichkeiten sind dann so groß, daß ich nach Durcharbeitung einiger Tausend verschiedener Kapillaren aus Glas, Metall und organischen Stoffen (1928) nicht weniger als 7 Hauptgruppen und 25 Untergruppen von Kapillarsystemen zusammenstellen konnte. Ich sah mich infolgedessen damals dazu veranlaßt, eine Formelsprache (19, 20, 21) zu schaffen, mit der die Ordnung im System mit ihrer Wertigkeit für die Kapillarbewegung einschließlich der Füllung und ihrer Beeinflussung der Verdunstung bezeichnet wird. Dieses hier auseinanderzusetzen würde zu weit führen; es soll mit dieser Bemerkung auch nur darauf hingewiesen werden, daß die Kapillartheorie eine ganz andere Entwicklung genommen hat, als den genannten Forschern bekannt ist. Auch die ausführlichen und wichtigen Untersuchungen von Manegold und seinen Mitarbeitern können hier nur genannt werden.

Die Kapillarröhrchen wurden und werden sehr oft dazu benutzt, die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten zu bestimmen, auch ist der Meniskus ein Kennzeichen der Kapillarität, doch niemals ist es den Forschern, die diese Methode auf das sorgfältigste ausarbeiteten, eingefallen zu behaupten, daß nur die nach unten gekrümmten Menisken das „Wesentliche aller Kapillarität" seien. Sie haben schon vor mehr als einem Jahrhundert oft den kapillaren Aufstieg zwischen parallelen Platten mit seinen seitlichen Menisken untersucht, sie haben ferner den Kapillarröhrchen elliptische und andere Querschnittsformen gegeben und daran die seitlichen Verzerrungen des Meniskus gesehen und auch offene rinnenförmige Kapillaren beobachtet und wußten genau, daß sich bei veränderter Rohrquerschnittsform auch die Steighöhe erheblich ändert. Schon diese Forscher hätten nicht die Kapillarformel, die zur Berechnung der Oberflächenspannung dienen soll, im Sinne von Vageler zur Berechnung der Steighöhe an ganz anderen Systemen, also z. B. an Boden, in Betracht gezogen. Vielmehr sind die zahlreichen Abhandlungen von Quincke, Volkmann, Rother und anderen deswegen von sorgfältigsten Untersuchungen der Querschnittsdurchmesser ihrer Kapillaren durchsetzt, weil sie für die sie gerade besonders beschäftigende Bestimmung der Oberflächenspannung nur die kreisförmigen Querschnitte gebrauchen konnten, nicht etwa deswegen, weil sie diese für die allumfassenden Vertreter der Kapillarsysteme hielten. Außer diesem Umstand, daß die Bestimmung der Oberflächenspannung oft im Vordergrund des Interesses stand, hat auch die Eigenschaft des Glases, im Schmelzfluß stets runde Formen anzunehmen, in den Lehrbüchern die einseitige Herausstellung der Kapillarröhrchen mit kreisrundem Querschnitt auf das kräftigste unterstützt. Mit Recht meinte daher Mitscherlich (35) bereits 1901, bei seinen Bodenuntersuchungen besonders vorsichtig sein zu müssen. Außer der Benetzungswärme zog er den Aufstieg sowohl in Kapillarröhrchen (mit

kreisförmigem Querschnitt) wie zwischen parallelen Platten und ferner zwischen gelochten und ungelochten Kugeln in seine Berechnungen. Allerdings war er insofern im Irrtum, als er in diesen „extremen Formen" die kapillaren Möglichkeiten umfaßt zu haben glaubte. Als besonderer Fortschritt ist es aber zu bezeichnen, daß Mitscherlich die Anzahl der Kapillareinheiten, auf die wir unten noch näher zurückkommen, in seine Betrachtungen einführte.

4. Der Menikus und die offenen Kapillaren.

Bevor man einen Schluß von der Kapillarphysik auf die Bodenkunde ziehen darf, muß man wissen, was der Meniskus bedeutet, wie er zustandekommt und welches der Bereich der „kapillaren Dimensionen" ist: Lassen wir den Durchmesser eines zylindrischen Kapillarröhrchens mit kreisrundem Querschnitt wachsen, so bestätigt sich das alte Gesetz, daß die Steighöhe abnimmt und damit der Meniskus absinkt. Bei einem Glasrohr von 38 mm Durchmesser ist der Abstand der Glaswände bereits so groß, daß nach den Messungen von Richard und Coombs sich in der Mitte der Flüssigkeit eine Erhebung über das Außenniveau nicht mehr direkt nachweisen läßt; der eigentliche Meniskus ist also verschwunden. An der Glaswand ist noch eine seitliche Erhebung des Wassers, die sog. „Benetzung" des Glases übriggeblieben. Die „Kapillare" und die „kapillaren Dimensionen" scheinen nicht mehr vorhanden zu sein. Doch das wäre ein Fehlschluß, denn gerade diese „Benetzung" ist der eigentliche kapillare Aufstieg (K. A.), er hat nur die für diese Krümmung des Glasrohrs notwendige Gestalt angenommen. Er bleibt in dieser Form auch dann noch bestehen, wenn das Glasrohr noch weiter wird und sich schließlich zur ebenen Platte ausgeweitet hat. Die Höhe des Aufstiegs beträgt in dem weiten Glasrohr wie an der Glasplatte rund 3,8 mm. Biegt sich die Glasplatte im gleichen Sinne weiter, so daß die Krümmung negativ wird, also sich ein Glasstab ergibt, so beginnt das Wasser noch weiter abzusinken, wenn der Durchmesser des Glasstabes kleiner als 11 mm wird. Weiterhin betragen dann die Steighöhen etwa so viel wie die Durchmesser der Stäbe oder Fäden, an denen das Wasser aufsteigt. An dem beistehenden Kurvenbild (Fig. 1) kann man diese Veränderungen verfolgen und sehen, daß die Höhen des Meniskus von den Höhen des seitlichen Aufstiegs getrennt gemessen und dargestellt werden können. Man sieht, daß die Meniskuskurve nicht einmal die Hälfte des ganzen Kurvenbildes durchläuft. Schon hieraus ergibt sich die wichtige Erkenntnis, daß der eigentliche Meniskus für das Zustandekommen des kapillaren Aufstiegs nicht notwendig ist, daß aber umgekehrt der Meniskus ohne den seitlichen Aufstieg nicht denkbar ist. Die „kapillaren Dimensionen" verschwinden also weder bei positiver noch bei negativer Krümmung der Wandung, und auch dann nicht, wenn der Meniskus verschwindet.

Man erkennt die Richtigkeit dieser Aussagen sogleich auch noch an folgendem: Denkt man sich einen schmalen Längsstreifen aus dem obigen weiten Glasrohr herausgenommen, so findet man, daß durch das Herausnehmen der Aufstieg an der inneren Wandung dieses schmalen Streifens zunächst noch etwas fällt im Vergleich zur ganzen Wandung, also unter 3,8 mm; aus der geraden Randlinie wird eine nach beiden Seiten herabhängende Kurve, die ihren höchsten Punkt in der Mitte des Streifens hat. Krümmt sich nun dieser herausgenommene Glasstreifen stärker zusammen, und zwar bis zu einem Halbzylinder, so steigt die Flüssigkeit vergleichbar einer schmalen, schwach nach innen gewölbten Zunge in dieser „offenen Kapillare" (O-Kapillare) an, und zwar um so höher, je schmaler der aus dem Glasrohr herausgenommene Glasstreifen war. Der Aufstieg kann auf diese Weise ohne jeden Meniskus sehr hoch werden (wobei hier unter „Meniskus" nur die „nach unten gekrümmte Oberfläche", „das Wesentliche aller Kapillarität", verstanden sein soll). Das gleiche kann man auch aus dem Flüssigkeitskörper

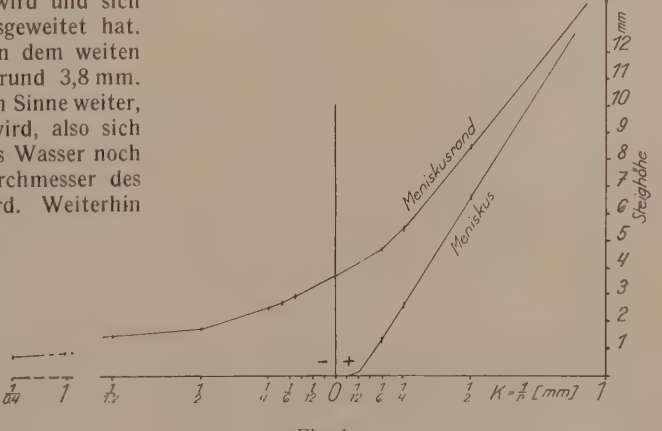


Fig. 1

ersehen, der von zwei Platten eingeschlossen wird, die sich keilförmig in einer senkrechten Kante treffen. Grunmach stellte für ihn die Formel auf: $a = xy \cdot \mathrm{tg}\frac{\alpha}{2}$, in der x die Ordinate und y die Abszisse des hyperbolisch gebogenen Flüssigkeitskörpers ist. Wird y sehr klein, so wird x sehr groß. — Niemand wird behaupten dürfen, daß diese meniskuslosen kapillaren Aufstiegsformen durch Schwarmionen zustandekommen. Jene Theorie verliert schon allein dadurch sehr, daß für die „groben Sandkörner", weil sie so gut wie schwarmionenfrei sind, doch wieder die Benetzungsenergie eingeführt wird. Man fragt sich ferner, was in Kapillaren tätig sein soll, wenn sie aus Metall bestehen und organische Flüssigkeiten sich in ihnen bewegen, oder wenn sich in diesen zu gleicher Zeit Wasser und organische Flüssigkeiten bewegen, denn man kann natürlich alle diese Versuche auch mit polaren und apolaren organischen Flüssigkeiten durchführen, sowie an Quarz und Metallen, die zweifellos keine Schwarmionen aufweisen. (Offene Kapillaren von ausgezeichneter Feinheit, Gleichmäßigkeit und Länge sind an bestimmten Arten von Kunstseidenfasern (34) zu finden. Auch in der feinen Furche der Baumwollfaser, auf die wir weiter unten noch zu sprechen kommen, steigt bei geeigneter Stellung Wasser wie in jeder anderen offenen Kapillare auf.)

5. Die gemischten Kapillaren.

Stellt man ein Kapillarröhrchen her, das nicht den kreisrunden Querschnitt der „echten Kapillare" (E-Kapillare), sondern einen unrunden, z. B. einen elliptischen, spaltförmigen oder sternförmigen Querschnitt hat (s. Fig. 2), so erhält man die „gemischte Kapillare" (G-Kapillare) (11). Für die Steighöhenberechnung kommt man in einigen dieser Fälle mit der schon von Laplace angewendeten Einführung zweier verschieden großer Radien in die bekannte Steighöhenformel aus, bei den meisten anderen Formen aber keineswegs. Die gemischten Kapillaren sind Anordnungen von mehreren oder vielen offenen Kapillaren, die zu einem geschlossenen Querschnitt vereinigt sind. Je nach der Querschnittsform recken sich beim Eintauchen in Wasser eine Anzahl mehr oder weniger langer Flüssigkeitszungen, genannt „Meniskusarme" (12, 17, 18) in den gefurchten Kapillarwänden empor. (In oft unübersehbarer Vermischung ergeben sie den schon erwähnten „Film", der sich an den einzelnen Bodenteilchen aufwärtszieht.) Die außerordentliche Länge der Meniskusarm-Randlinie hat tiefgreifende

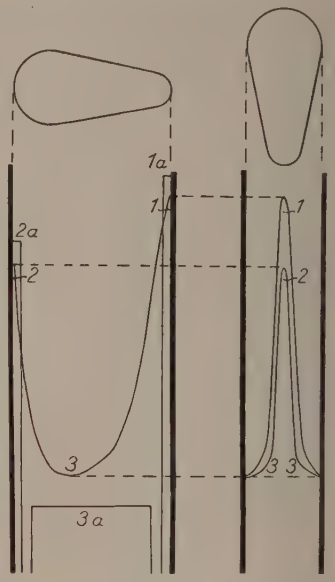


Fig. 2

Folgen: Durch die Umwandlung der echten Kapillarform in die gemischte Form nimmt die Steighöhe grundsätzlich stets an Höhe zu. Anders ausgedrückt: Die Steighöhe in einer echten Kapillare ist stets die niedrigste, die bei geschlossenem Querschnitt in einer Kapillare überhaupt möglich ist. [Das Gesetz der Kapillaren mit geschlossenem Querschnitt (13).] Hierbei ist es gleichgültig, ob man gleiche Umfänge oder gleiche Inhalte der Querschnitte der gemischten Kapillare für den Vergleich zugrundelegt, stets ist die Steighöhe in einer gemischten Kapillare höher als in einer echten. In vielen Fällen gilt dieses Ergebnis sogar, wenn Inhalt und Umfang der gemischten Kapillare wesentlich größer sind als in der echten. Hierbei ist für beide Kapillarformen unter „Steighöhe" der tiefste Punkt des Meniskus verstanden und nicht der noch viel höhere und innerhalb einer gemischten Kapillare verschieden hohe Stand der „Meniskusarmspitzen". Dies alles ist im wesentlichen eine Folge davon, daß die Meniskusarme, also die seitlichen Aufstiege in den offenen Teilkapillaren der Wandung den Meniskus weit, ja um ein Vielfaches übersteigen können. Diese Ausmaße der Meniskusarme werden gar nicht beeinträchtigt, wenn der Meniskus durch Aufweitung des Rohres auf den Nullpunkt sinkt;

sie nehmen dadurch oft noch an Länge zu, wie das ja auch im Boden bei Unterbrechung der Wasserzufuhr vor sich geht. Auch wenn die Menge der Flüssigkeit in einer Kapillare eine entsprechende Mindestgrenze unterschreitet, verschwindet zwar der Meniskus, aber die Meniskusarme bleiben bestehen. Auch hier ist also der Meniskus als Kennzeichen der Kapillarität unnötig; er steigt, wie schon Laplace und zahlreiche Physiker nach ihm annahmen — bei den gemischten Kapillaren aber besonders deutlich ist —, zwischen schon vorhandenen Flüssigkeitswänden empor, die selbst schon kapillar emporgestiegen sind. — Dieses Verhalten des Meniskus ist also keine neue Beobachtung, doch gewinnt sie, wie wir weiterhin noch sehen werden, folgerichtig durchgeführt, eine sehr große Bedeutung.

Beim kreisrunden Querschnitt der echten Kapillare sind alle Meniskusarme gleich kurz, und daher sind bei ihm die Meniskusarmspitzen zur „Randlinie" verschmolzen, deren Höhe über dem tiefsten Punkt auch der „Pfeil des Meniskus" genannt wird. Solchen „Pfeil" kann es bei gemischten Kapillaren schon deswegen nicht geben, weil die Meniskusarme meistens ungleich lang sind.

Im Grunde versteht sich die größere Steighöhe der gemischten Kapillaren schon aus der bekannten Kapillarformel für echte Kapillaren: $2r\pi\sigma = r^2\pi sgh$, in der $2r\pi$ die Summe der Kräfte σ angibt, die das Flüssigkeitsgewicht der anderen Formelseite hochzieht. Diese Summe stellt den Umfang des Querschnittes dar; er ist bei gleichem Inhalt bei der Kreisform der kleinste von allen möglichen, bei gleichem Umfang aber werden in jeder anderen Form infolge der verstärkten Krümmungen die meisten Entfernungen kürzer. Die kapillare Steighöhe muß also in jedem Fall zunehmen. Der Meniskus verdankt sein Vorhandensein den schwächsten Krümmungen des Querschnittes, die zwischen den starken verteilt liegen; daß er aber höher steht, als diesen schwachen Krümmungen entspricht, das verdankt er den Meniskusarmen der starken Krümmungen, ohne die er nicht in seine hohe Lage gelangt sein würde. Er steigt daher um so höher, je mehr und je stärkere Krümmungen man einem Querschnitt bestimmter Weite hinzuzufügen vermag. Daher kommt der gegenüber den echten Kapillaren höhere Aufstieg des Meniskus in gemischten Kapillaren auf Kosten eines Teils der Höhe wie der Fülltiefe der Meniskusarme zustande. Wenn daher der Meniskus aus irgendeinem Grunde verschwindet, so werden, wie schon gesagt, die Meniskusarme länger und u. U. auch ihre Fülltiefen größer. In der Fig. 2 sieht man eine G-Kapillare, in der Wasser aufgestiegen ist, von der Breit- und der Schmalseite, darüber den Querschnitt. 1a, 2a und 3a bezeichnen die Lage, die das Wasser einnehmen würde, wenn die Krümmung, der es anliegt, allein vorhanden wäre; 1, 2 und 3 die sich tatsächlich ergebende Gestalt der Flüssigkeit, an der die Hebung des Meniskus und die entsprechende Senkung der Meniskusarmspitzen zu sehen ist.

6. Kapillare Überbrückungen.

Eine wichtige Folgerung aus dem soeben beschriebenen Verhalten zwischen Meniskus und Meniskusarmen ist, daß die letzteren imstande sind, Flüssigkeit über Oberflächen hinwegzuziehen, die die Kraft dazu auf Grund ihrer eigenen Krümmungen nicht aufbringen können. Je höher der Punkt über dem Wasserspiegel liegt, der im kapillaren Aufstieg erreicht ist, desto mehr Krümmungen den Aufstieg beenden, weil sie für größere Steighöhen zu flach sind; in vielen von ihnen, gleichgültig ob in Boden, Stoffen, Filtrierpapier oder Glas, steigt nun das Wasser trotzdem höher, weil höher reichende Meniskusarme benachbarter Krümmungen diese Stellen überbrücken und deren Wasserinhalt zu stärkeren Krümmungen heben, die dann das Wasser wieder aus eigener Kraft höher heben können. Sieht man daher im Boden, im Steigversuch oder entsprechenden natürlichen Verhältnissen in höheren Schichten eine vom Wasser überzogene Oberfläche eines wenig gekrümmten Teilchens, so verdankt das Teilchen, dessen Kräfte wir aus Fig. 1 abschätzen können, dieses Wasser nicht der eigenen Krümmung, sondern der überbrückenden Hilfe benachbarter Kapillarsysteme.

Ein weiterer Fall von Überbrückungen ergibt sich auf folgende Weise: Die offenen Kapillaren einer Wandung können so angeordnet sein, daß die gemeinsam sich ergebenden Bogengrade eine übergeordnete Krümmung und damit einen den einzelnen Krümmungen übergeordneten Füllungsgrad ermöglichen, daß also, nachdem sich die einzelnen offenen Kapillaren gefüllt haben, der Inhalt der einzelnen Meniskusarme über die anfänglich trennenden Wandkrümmungen hinweg zu einem gemeinsamen, entsprechend stärkeren Meniskusarm verschmelzen (Fig. 3). Auch auf diese Weise werden Überbrückungen geschaffen, die die Wirkung der einzelnen Krümmungen weit hinter sich zurücklassen. Dasselbe kann auch eintreten, wenn der Querschnitt nicht nur auf einer, sondern auf mehreren

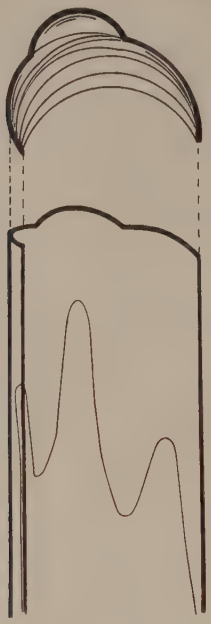


Fig. 3

Seiten offen ist. Hierbei ergibt sich die Form der offenen gemischten Kapillaren, die zu dem Zustand führen können, den Zunker mit „Schlot" bezeichnet. Die Beurteilung dieser mehrfachen Wandöffnungen muß an die Gesetze der parallelen Platten anknüpfen, die weiter unten besprochen werden.

Eine dritte nachweisbare Art von Überbrückungen ergibt sich durch Kondensation des über den Meniskusarmen stehenden Wasserdampfes an noch wasserfreien Wandungen infolge von Temperaturänderungen. Über diesen wichtigen Fall findet man neuerdings bei Lebedeff (48) eine Anzahl Versuchsanstellungen, im übrigen sind dafür die bekannten Ausführungen von Smreker von Bedeutung.

Die nebeneinanderliegenden Krümmungen der Bodenteilchen zeichnen sich dadurch aus, daß sie sich sowohl dem Sinne wie dem Grade nach häufig und stark ändern; sie wechseln infolgedessen oft vom positiven Krümmungsgebiet in das negative hinüber und umgekehrt. Dazu kommt, daß diese Änderungen jäh und innerhalb sehr kurzer Strecken erfolgen. Das Kapillarsystem des Bodens ändert sich also auf sehr engem Raum in sehr starkem Maße. Diese Gedrungenheit führt dazu, daß die Einzelzustände und -bewegungen der Kapillarflüssigkeit so schnell wechseln, daß eine Unterscheidung meistens nicht möglich ist. Es finden also sehr oft Flüssigkeitsbewegungen statt, welche die einzelnen Kapillarvorgänge überbrücken und damit verschleiern. Wenn wir daher erfahren wollen, wie der kapillare Aufstieg im Boden vor sich geht, dann müssen wir gerade diese Teilvorgänge genau kennen. Hierzu eignen sich die gläsernen Kapillaren, wie dies ja oben bereits an einigen Beispielen gezeigt wurde, ganz ausgezeichnet, weil der gedehnte Verlauf ihrer Systeme die Einzelvorgänge erkennen läßt und überhaupt erst einem übersichtlichen Versuch zuführt.

Selbstverständlich wird niemand, wenn hier von Kreisbögen im Kapillarquerschnitt die Rede ist, meinen, daß es sich um mathematische Kreisbögen handelt; keine Wandung verkörpert eine solche, stets ist mindestens „molekulare Rauhigkeit" vorhanden, die sich ja sogar auf Flüssigkeitsoberflächen findet. Wir haben es infolgedessen in diesen „Kreisbögen" immer noch mit übergeordneten Krümmungen zu tun. Darüber hinaus sind die sichtbaren Krümmungen im Querschnitt der künstlichen G-Kapillaren keineswegs nur aus einigen Kreisbögen zusammengesetzt wie in der einfachen schematischen Fig. 2, sondern aus langen und kurzen Stücken von Kreisbögen von verschiedenem Radius, aus denen sich bei genauer Messung eine mathematisch recht schwierig zu behandelnde Kurve ergeben dürfte, die doch aber meistens so gelagert sind, daß man große Teile dieser Kurve mit größeren Kreisbögen einigermaßen zur Deckung bringen kann. Aus diesen Deckkreisen erhält man bei etwa 1000facher Vergrößerung des Querschnitts Krümmungsradien, die bisher eine genügende Genauigkeit gewährten (21). Wir sehen hieraus auch, daß die Dehnung der künstlichen Kapillaren keineswegs einseitige Gebilde hervorbringt, daß man sie also zu den Bodenteilchen gut in Beziehung setzen kann. Außerdem ist noch folgendes zu beachten: Die Spitzen der Meniskusarme liegen nur in der stärksten Krümmung, dagegen erstrecken sich die unteren Teile der Meniskusarme über mehrere nebeneinander liegende Krümmungen. Dabei werden ihre Oberfläche und ihr Querschnitt Verzerrungen unterworfen, weil in ihnen mehrere oder gar viele verschiedene Meniskusarme zu einem verschmolzen sind. Die Folge dieser Überbrückung ist, daß ein gegenseitiger Ausgleich ihrer Steighöhen eintritt.

Aber nicht nur im Querschnitt kann man Krümmungen verschiedenen Grades und verschiedener Art aneinanderreihen, man kann

auch den gleichmäßig gedehnten Verlauf der Kapillare unterbrechen, also die Dehnung verkürzen, und den Querschnitt von einer bestimmten Stelle an verändern, also andere Krümmungen einschalten oder den Querschnitt sogar öffnen. Der Einfluß solcher Querschnittsänderungen zeigt sich am besten, wenn man den Spiegel des „Grundwassers" hebt und senkt. Er macht sich besonders geltend in einem Vergehen alter und Entstehen neuer Meniskusarme, in ihrem An- und Abschwellen und im Entstehen neuer Menisken. Dadurch sind zahllose Möglichkeiten gegeben, der Struktur der Bodenteilchen kapillarphysikalisch näher zu kommen.

7. Die Tiefe der kapillaren Flüssigkeitsfüllung.

Wir sahen bereits oben, daß die Dicke der Meniskusarme zunehmen kann, wenn der Meniskus verschwindet, und bei den soeben besprochenen Überbrückungen ergab sich ebenfalls, daß die Meniskusarme der gleichen gemischten Kapillare verschieden dick sein können. Die Form des Flüssigkeitsinhaltes jeder offenen Kapillare muß ja entsprechend ihren Maßen und ihrer Lage sehr verschieden sein. Ist die Flüssigkeit als Meniskusarm vorhanden, so hat sie meistens eine zungenähnliche Form; Querschnitt bzw. Füllungstiefe werden dann in Richtung auf die Meniskusarmspitze zu allmählich kleiner. Mehrere Meniskusarme derselben gemischten Kapillare sind bei sonst gleichen Bedingungen nur dann gleich geformt, wenn das ganze System senkrecht steht. Bei Änderung dieser Lage nimmt stets der tiefer liegende Arm auf Kosten des höher liegenden mehr Flüssigkeit auf, wird also länger und dicker. Spricht man daher vom Querschnitt bzw. von der Füllungstiefe eines Meniskusarmes, so ist stets auch seine Lage zu berücksichtigen. Unter dieser Voraussetzung ist die Form eines Meniskusarmes bzw. die Folge seiner Querschnitte oder seiner Füllungstiefen ein Maß für die kapillare Kräfteverteilung; ihre Darstellung zeigt sichtbar die „Kraftlinien" des Kapillarsystems unter den gegebenen Verhältnissen.

Nur in besonderen Fällen, nämlich bei den offenen echten Kapillaren, besteht der Querschnitt aus einem Teil eines Kreisbogens, in allen anderen Fällen wird sich an diesen Kreisbogen, als der stärksten Krümmung (a), zu beiden Seiten eine Reihe schwächerer Krümmungen (b und c) anschließen, so daß — unter Berücksichtigung der Bogengrade — der Querschnitt einem Winkel entspricht. Die schwächsten Krümmungen in diesem Winkel haben natürlich die geringste Steighöhe aufzuweisen, die stärkeren eine größere und die stärkste, der Kreisbogen (a), die größte Steighöhe. Daher füllt sich auch bei geringstem Wasserangebot zuerst die stärkste Krümmung — es herrscht dann ein sehr niedriger Füllungsgrad — und weiter der Reihe nach eine Krümmung nach der anderen bis herab zur schwächsten. In diesen einzelnen Phasen gleiten die Flüssigkeitsfüllungen — nachweisbar — aufeinander nach oben und addieren sich zu der Oberflächenform, die wir in der Fig. 2 sehen. — Einige Forscher haben die verschiedene Tiefe der Wasserfüllung ebenfalls beobachtet; so spricht Gradmann (42) vom „Dünnerwerden der Wasserfäden". Auch die verschiedenen Wasserkapazitäten sind nichts anderes als verschiedene Füllungsergebnisse.

Ein in kurzer Zeit niedergehender Platzregen „benetzt" staubigen Boden schlecht, weil er sogleich große, zusammenhängende Menisken erzwingt; das Wasser fließt dabei oberflächlich umher und läßt keine Luft aus dem Boden heraustreten (51). Ein sanfter Regen wird wie jede geringe Wassergabe von den gemischten Kapillaren sogleich und schnell fortgeführt, so daß ein Zusammenfließen der Füllungen zu einer Meniskusbildung nicht stattfindet; sie kommt hierbei erst dann in Frage, wenn auch stärkere Krümmungen sich gesättigt haben. Im kapillaren Aufstieg ist es ebenso. Je mehr die Wasserfüllungen aneinander hochgleitend sich auffüllen, um so enger rücken ihre Oberflächen aneinander; sie bilden auf diese Weise gewissermaßen ein neues engeres Kapillarsystem aus Wasseroberflächen (mit schwächeren Krümmungen), mit dessen Hilfe sich Menisken bilden können. Sie haben aber noch eine viel wesentlichere Aufgabe zu erfüllen: Die Wasseroberflächen rücken nämlich im Verlaufe ihrer Auffüllung auch an noch unbenetzte Bodenteilchen heran, die sie gegebenenfalls erreichen und benetzen. Im Augenblick der Benetzung schiebt sich die Flüssigkeit an dieser Stelle sogleich ruckartig vorwärts, wie stets im Beginn einer neuen Kapillarfüllung, und findet dann die Möglichkeit für neue Verbindungen und Überbrückungen. Dieses Geschehnis ist einer der wichtigsten Teilvorgänge des K.A. Es spielt sich an der obersten Linie des kapillaren Aufstiegs fortgesetzt erneut ab und hört nicht auf, solange die kapillaren Flüssigkeitstiefen ausreichen, um die noch unbenetzten Teilchen zu erreichen.

Im Anfang des Aufstiegs braucht ein Meniskusarm noch bei weitem nicht seine volle Länge erreicht zu haben, um mit seiner Oberfläche ein neues Teilchen zu berühren, denn selbst seine schwächsten Krümmungen sind mit Wasser erfüllt, seine Flüssigkeitstiefe ist die größte, die für ihn möglich ist. In diesem Stadium ist eine Benetzung neuer Teilchen leichter als in späteren, weil sie noch aus einer schwachen Krümmung erfolgen kann, die Teilchen also nicht besonders eng zu liegen brauchen. Mit zunehmender Länge des Meniskusarmes fallen die Füllungen der schwachen Krümmungen eine nach der anderen fort, bis schließlich nur noch die stärkste mit Wasser erfüllt ist. An diesen höheren Stellen des Meniskusarmes müssen die Teilchen enger liegen oder gar durch besondere Form in das Innere des Kapillarraums tief eingreifen, wenn es zu einer Benetzung kommen soll. Dasselbe ist der Fall, wenn ein Meniskusarm sich erst in einer höheren Lage über dem Grundwasser ausbildet, denn dann füllen sich überhaupt nur seine stärksten Krümmungen. Dadurch nimmt natürlich auch die Zahl der Möglichkeiten der Benetzung anderer Teilchen ab, ebenso die Anzahl der Überbrückungen, die ja bis dahin auf vielfache Weise geboten wurde. Das alles verringert gleichzeitig die „Geschwindigkeit" des kapillaren Aufstiegs in zunehmendem Maße. Diese Geschwindigkeit leidet dabei auch dadurch, daß die Meniskusarme jetzt ihre volle Höhe ausbilden müssen, damit sich in ihren unteren Teilen die Tiefe so stark auffüllt, daß es zur Benetzung kommt (s. Abschnitt 12).

An anderer Stelle (33) habe ich diese Vorgänge dadurch deutlich zu machen gesucht, daß ich die Systeme am Kapillarsaum in „Zubringer- und Abnehmersysteme" einteilte, womit ich die verschiedenen Rollen der benetzten und der noch unbenetzten Anteile zu kennzeichnen suchte. Das Kräftespiel war in jenem Fall deshalb etwas leichter zu durchschauen, weil es sich um Fasersysteme handelte, deren Bestandteile sich untereinander sehr ähnlich waren, während im Boden sehr verschiedene Bestandteile durcheinander gemischt sein können. Immerhin kann man diese Vorgänge auch an Bodenteilchen beobachten, wenn man sich durch Vorversuche an Glaskapillaren geschult hat.

Unbenetzte Teilchen, die nicht besonders fest gelagert sind, kann die kapillare Wasseroberfläche im Augenblick der Benetzung aus ihrer Lage heraus- und in sich hineinziehen. Einen solchen Vorgang bezeichnet Wo. Ostwald (53) als „kapillare Selbstordnung"; sie verlagert die Teilchen vorzugsweise abwärts und vergrößert dadurch zahlreiche lufthaltige Zwischenräume, so daß nach mehrfacher Wiederholung ein so großer Abstand (s. Abschnitt 11) zwischen den noch unbenetzten Teilchen und der kapillaren Wasseroberfläche entstehen kann, daß der Aufstieg wenigstens an dieser Stelle stillsteht. — Diese besonders am Ton bekannte Tatsache zeigt auch, daß die oben gegebene Schilderung tatsächlich eine allgemeine Form des kapillaren Aufstiegs wiedergibt.

Wenn für den Aufstieg in gemischten Kapillaren als „Grundwasser" nicht beliebig viel Wasser, sondern nur eine sehr geringe Wassermenge zur Verfügung steht, so füllen sich, wie schon besprochen, zwar die offenen Wandkapillaren mit Meniskusarmen, aber ein Meniskus bildet sich nicht; ein Aufstieg in voller Säule findet also nicht, bzw. sehr viel später und erst nach Auffüllung der offenen Kapillaren statt. Man kann diese geringe Wassermenge auf verschiedene Weise an die Kapillare heranbringen, auch z. B. mit Hilfe einer schwer durchlässigen Membran wie im Bodenversuch von Vageler. Aber solche Versuche gelingen nicht nur mit Boden und Wasser, sie gelingen auch mit Kapillaren aus ganz anderem Material, z. B. aus Kupfer oder Blei und mit organischen Flüssigkeiten. Es kann gar keine Rede davon sein, daß hierbei die aufsteigende Bewegung durch Schwarmionen zustandekommt. Wenn also Vageler behauptet, daß die osmotische Kraft die erste Phase der Aufstiegsbewegung im Boden veranlasse und dazu sagt: „Es geschieht also genau das Gegenteil von dem, was die Kapillartheorie verlangt" so ist er im Irrtum! Wo sollen am metallischen Kupfer die Schwarmionen herkommen und was können die des Glases für Toluol u. dgl. für eine Bedeutung haben? Die Schwarmionen sind für beide Fälle völlig ohne Bedeutung und trotzdem erfolgt der Aufstieg in Kupfer wie in Glas!

Auch hieraus geht also hervor, daß die Schwarmionen keineswegs das wirksame Prinzip für den kapillaren Aufstieg verkörpern, das ihnen Vageler zuerteilen will und das er gewissermaßen an die Stelle der Benetzung bzw. der Benetzbarkeit setzen will. Hierzu ist zweifellos ein überlegeneres Prinzip nötig. — Wenn wir uns nun den kapillaren Flüssigkeitsanordnungen zuwenden, die als hygroskopische Schichten bezeichnet werden, so werden wir auch die Stellung der Schwarmionen streifen.

8. Die hygroskopische Schicht als Kapillarfüllung.

Nehmen in einem Kapillarsystem die Füllungsgrade z. B. infolge von Verdunstung ab, ohne daß ein Nachschub erfolgt, so verschwindet eine Flüssigkeitsbrücke nach der anderen. Nur die geeignetsten Krümmungen können dann ihre Füllung noch längere Zeit festhalten. Schließlich gelangt die Füllungstiefe in den Bereich der sogenannten „hygroskopischen Flüssigkeit". Man kann auch vom trockenen Kapillarsystem ausgehen und durch Sorption von Wasserdampf zu dieser hygroskopischen Flüssigkeit gelangen. Diese Flüssigkeitsschicht wird oft als nichtkapillar angesehen, und zwar insbesondere deshalb, weil es nicht mit der Theorie übereinzustimmen scheint, daß Kapillarräume bei 96 Proz. und weniger Luftfeuchtigkeit Wasser adsorptiv aufnehmen könne, eine Begrenzung, die eine Zeitlang geeignet schien, ein Maß für die wahre Oberfläche adsorbierender Körper und damit des Bodens zu geben. Neugebohrn (36), der in seiner Abhandlung schon einen Teil der hier dargestellten kapillaren Erkenntnisse benutzte, ist damals zu dem Ergebnis gekommen, daß die Aufnahme des „Wassers nicht allein durch Adsorption zustande kommt, sondern auch durch Kapillaritätsvorgänge und Quellungsvorgänge, Hydratbildung und andere Vorgänge" und daß eine „Bestimmung der Bodenoberfläche durch Flüssigkeitsadsorption bisher nicht möglich ist, da wichtigste theoretische Grundlagen noch ungeklärt sind." — Inzwischen dürften einige dieser Grundlagen geklärt sein, doch möchte ich hier nur den Teil besprechen, der das Verhältnis zur Fülltiefe betrifft; soweit Fragen der Verdunstung und des Dampfdruckes in Betracht kommen, verweise ich auf die entsprechenden Untersuchungen (12, 15, 22, 23, 24, 41) und Abschnitt 10.

Wenn sich die hygroskopische Schicht in gleichmäßiger, zunächst einmolekularer Lage an den adsorbierenden Körper ansetzt, so kann das zunächst nur so verstanden werden, daß die einzelnen Wasserdampfmoleküle sich an die sogenannten freien Valenzen der Außenmoleküle des Körpers anlagern. Sie werden also auf den festen Außenmolekülen einzeln und ohne Zusammenhang untereinander ebenso wie die oberflächenaktiven organischen Stoffe auf der Wasseroberfläche wie die „Borsten einer Bürste" oder wie die „Stecknadeln in einem Stecknadelkissen" hervorragen und auf diese Weise im Grundriß nur als zahllose kleine Punkte mit „entsprechend großen kapillaren Zwischenräumen" erscheinen. Nun wurden solche echten monomolekularen Schichten bekanntlich nur für Adsorptionen auf planen Flächen, wie z. B. auf besonders zugerichteten Glimmer- und Metalloberflächen nachgewiesen, doch nicht für gekrümmte Flächen, also auch nicht für Bodenteilchen, denn selbst ihre scheinbar planen Strecken haben rauhe Oberflächen. Auf ihnen gibt es „Gebirge" und „Täler" (37, 38) [wie sie die Fig. 7 bei Laatsch (2) zeigt], die genau ebenso wie die in den gröberen Dimensionen als offene und gemischte Kapillaren angesehen werden dürfen. In einer solchen Oberfläche sind bei positiven (konkaven) Krümmungen die Teilchenwände und somit auch die Wasserteilchen einander genähert. Daher wird, wie schon Langmuir hervorhebt, die monomolekulare Lage in rauhen Oberflächen durch das Ineinandergreifen der Wirkungssphären zweifelhaft. Trotzdem dürfte in diesem Fall die Oberflächenspannung noch nicht wirksam sein, wenn die Oberfläche aus großen Molekülen besteht. Das wird aber sogleich anders, wenn die Anzahl der Wassermolekülagen sich vermehrt.

Tatsächlich schwankt auch die Dicke der adsorbierten Schichten (39) so stark hin und her, wie eine kapillare Auffassung dies nur für selbstverständlich halten muß. Es wurden nicht nur zehnfache, mehrhundertfache und mehrtausendfache [O. Bartsch (54)] Adsorptionsschichten gefunden, sondern auch auf einem Körper ganz ungleichmäßige Verteilungen. Die „molekularen Rauhigkeiten" ergaben ein „Zusammenfließen der einschichtigen Flüssigkeitsinseln" und die „höheren Belegungen sind nur durch große Unterschiede in der Bindungsschicht" zu begründen (40).

Die unmittelbar an die feste Substanz angelagerte Schicht muß sich nach deren molekularer Ordnung richten; sie vermindert daher auch ihre Eigenbewegung unter Abgabe der „Benetzungswärme". Die dann folgenden Flüssigkeitsschichten müssen von dieser ersten Ordnung ebenfalls beeinflußt sein, doch in immer abnehmendem Maße, denn sowie sich ihre Moleküle berühren, unterliegen sie an der Grenze flüssig/gasförmig der Oberflächenspannung, während sie an der Grenze flüssig/fest der Benetzungsspannung unterliegen. Das Gleichgewicht zwischen der Benetzungsspannung und der Oberflächenspannung ist deshalb niemals vollkommen, weil es zwei verschiedenen Molekülarten dienen soll. Jedes „Tal" des Körpers ruft als offene Kapillare ein Ineinandergreifen mehrerer „Kraftlinien" hervor und zieht mehr Flüssigkeits-

moleküle, „höhere Belegungen", in sich hinein, als ebene Stellen es vermögen, so daß seine Ausfüllung dem Bestreben der Oberflächenspannung dient, stets die kleinste Oberfläche zu erzielen. Es ist bekannt, daß anfänglich ganz einwandfrei benetzende Flüssigkeit nach einiger Zeit die totale Benetzung einer Körperfläche aufgibt und Randwinkel zunehmender Größe auszubilden beginnt. Die Oberflächenspannung ist also fähig, die zunächst den „Kraftlinien" der Benetzungsspannung unterworfenen Wassermoleküle dieser zu entreißen und zusammenzuziehen. Die voraufgegangene, ausgebreitete Lage des Tropfens, wie sie durch seinen Fall zustandegekommen ist, kann also nicht mit dem allem überlegenen Grundsatz der Moleküle, sich zu kleinster Oberfläche einzuordnen, übereingestimmt haben.

Die kapillare Vorstellung dieser Zustände entspricht auch der Ansicht Zsigmondys, nach der bei „sehr engen Hohlräumen ... Kondensation in Kapillaren schon unter dem Sättigungspunkt bis zur völligen Füllung" eintritt. Kohlschütter und Neuenschwander (41) kamen bei ihren Untersuchungen an Al_2O_3 zu folgendem Ergebnis: „Jedenfalls haben uns zeitraubende Versuche, den Kondensationsgrad durch Hydratationskurven zu ermitteln, zu keinem Resultat geführt, da chemisch und kapillar gebundenes Wasser nicht mit genügender Sicherheit zu unterscheiden war und bei derartigen Substanzen vielleicht grundsätzlich nicht ist; bei der Verfolgung der Entwässerung beobachteten wir häufig Haltepunkte, sie ließen sich aber selbst beim gleichen Präparat fast nie an derselben Stelle reproduzieren." — Nach Gradmann (42 a) darf das hygroskopische Wasser nicht in Gegensatz zum Kapillarwasser gestellt werden, nach Kuron (43) vermag es genau wie freies Wasser als Lösungsmittel aufzutreten. O. Hahn und seine Schüler haben mit Hilfe von Emanation an Hydrogelen gefunden, daß die Aufnahme von Wasser nur auf dem Wege der Kapillarität vor sich geht, wobei sich bei der Wässerung erst die (engen) Primär- und dann die (weniger engen) Sekundärkanäle füllen. Bei diesen Messungen lagen die Radiumatome auf der Oberfläche der Primärteilchen der Gele, die kaum größer als die Moleküle selbst waren. — Auch Zunker läßt wegen der offensichtlichen Kapillarwirkung bei den meisten Bodenteilchen die Bestimmung der Hygroskopizität nur gelten, soweit es sich um einfache Sande handelt, die nicht im Innern des Einzelkorns von Kapillaren durchsetzt sind.

Aber die kapillaren Dimensionen verschwinden niemals (s. Abschnitt 4), und so ist auch kein Grund vorhanden, daß die Kapillarwirkung nicht auch für dünnste Flüssigkeitsschichten in offenen Kapillaren, ja jeder Krümmung auch selbst negativen Sinnes auf der Oberfläche eines Einzelkornes gelten soll. Die Hygroskopizität wird dann nicht nur „manchmal" durch Kapillaritätserscheinungen „gestört", sondern die hygroskopische Schicht ist selbst eine Kapillarfüllung wie die stärkeren Flüssigkeitsschichten. Damit gehören zunächst alle Wassermoleküle, soweit sie sich untereinander „berühren", also Oberflächenspannung zeigen, zur Kapillarflüssigkeit; aber auch dann, wenn ihre Schichtdicke so gering geworden ist, daß sie sich nicht mehr „berühren", ändert sich nichts in ihren Beziehungen zu den Wandmolekülen, es sind nur weniger Wassermoleküle geworden, die Überbrückung ist verschwunden und der kapillare Füllungsgrad hat einen äußerst niedrigen Wert erreicht. Dieser Zustand entspricht dem äußersten linken (in Fig. 1 nicht mehr eingezeichneten) Ende der Kurve der kapillaren Dimensionen, an dem die Krümmung so groß, bzw. die kapillare Oberfläche so klein ist, daß sie nur noch durch die Oberfläche einer Moleküls dargestellt wird, unbeschadet dessen, daß dieses Molekül in einem größeren Verband gleicher, wenn auch „rauh" angeordneter Moleküle liegt. — Diese Übertragung der Zustände der verhältnismäßig groben Dimensionen der sichtbaren Kapillarvorgänge auf die Ordnung der Moleküle ist nichts Neues: Man hat vielmehr stets zur Betrachtung kapillarer Vorgänge bei der Einwirkung der einzelnen Moleküle aufeinander angefangen, und zwar — wie aus dieser Arbeit hervorgeht — ohne die makroskopischen Kapillarverhältnisse zu beherrschen, also mit geringerer Berechtigung als hier. Weil man aber früher im wesentlichen nur eine Art der Flüssigkeitsanordnung kannte, nämlich die der echten Kapillare, die sich in der vollen Flüssigkeitssäule erschöpfte, so erschienen die Quellungsvorgänge und Hydratbildungen nicht als Kapillarvorgänge, sondern als etwas dem Wesen nach anderes. Jetzt aber haben die kapillaren Flüssigkeitsanordnungen und -tiefen für unser Verständnis Anspruch auf eine unendliche Fülle von Möglichkeiten, so daß man endlich den kapillaren Charakter dieser Vorgänge und Zustände erkennen kann.

Läßt man den Flüssigkeitsinhalt eines Kapillarsystems zu einem hohen Füllungsgrad ansteigen, so sind die Flüssigkeitsmoleküle der Oberfläche mit zunehmender Entfernung von

der Kapillarwandung nicht mehr so stark deren Kräften unterworfen wie die, die der Wand näher liegen; die äußeren Kraftlinien sind also lockerer als die inneren. Doch ist mit dieser Lockerung in den äußeren Schichten die Beherrschung der nahe liegenden Schichten nicht geändert. Läßt man noch weitere Flüssigkeitsmengen hinzutreten, so daß das ganze Kapillarsystem untertaucht, so ist auch damit die kapillare Wirksamkeit der Wandung keineswegs aufgehoben, nur die Grenzfläche zur Luft, an der uns die Oberflächenspannung eine so gute Hilfsstellung zur Erkennung der kapillaren Wirksamkeiten gibt, ist verschwunden. Ein untergetauchtes, voll benetztes Kapillarsystem ist zweifellos völlig abgesättigt; das bedeutet aber nicht, daß damit die Kapillarkräfte in diesem Zustande für andere Körper, die in ihren Bereich gelangen, verschwunden sind. Nicht untergetaucht befindet sich das System in einem ungesättigten Zustand, besitzt also nur einen Bruchteil der möglichen Füllungstiefe, wobei die Oberflächenspannung die Flüssigkeitsoberfläche in die sichtbaren Formen des Kapillarzustandes zwingt. Für ein günstiges Beispiel zu dieser Auffassung halte ich die auf schräger Ebene festgehaltenen Quarzsuspensionen v. Buzághs (44) und die hydratisierten Flocken H. Werners (45). — Die kapillare Fülltiefe kann damit auch als der Hydratationsgrad einer festen Wandung beliebiger Größe bezeichnet werden, und es besteht kein grundsätzlicher Unterschied dieser Wandung zu hydratisierten Kolloiden und Ionen; auch diese sind nicht stets vollkommen hydratisiert, sondern — der kapillaren Fülltiefe entsprechend — in allen Zuständen möglich.

Die Reichweite des kapillaren Zustandes erstreckt sich daher auf Dispersionen aller Grade, und der Zustand der Schwarmionen ist nichts besonderes, sondern nur eine unter den auch im Boden vorhandenen zahllosen kapillaren Wasseranordnungen.

Aus den hier entwickelten Anschauungen heraus sind einige Bezeichnungen nicht länger verwendbar: Kapillare Kraftlinien kann man, wie oben gezeigt ist, in der Form der kapillaren Flüssigkeitsoberflächen ohne Schwierigkeit beobachten, weil sie in den verschiedenen Füllungstiefen tatsächlich zum Ausdruck kommen. Von den „hygroskopischen Kraftlinien“ nebst ihren Schichtformen, wie sie meistens gezeichnet werden (3), kann man dies aber nicht sagen; diese Zeichnungen sind unzutreffend, weil sie die Kapillargesetze nicht berücksichtigen. Auch die Bezeichnung „Filmwasser“ hat keine Berechtigung. Von der monomolekularen Schicht kann man nicht als von einem „Film“ sprechen, denn ihre Moleküle sind ohne Zusammenhang. Aber auch von der ganzen kapillarhygroskopischen Schicht kann man nicht als von einem „Film“ sprechen; sie ist zwar zusammenhängend, ist jedoch kein gleichmäßig dickes Häutchen, dessen beide Flächen plan sind. Es ist irreführend, schematische Zeichnungen in diesem Sinne zu zeigen. Das kapillarhygroskopische Wasser ist auf der den Bodenteilchen anliegenden Seite nach deren äußerer und innerer Oberfläche gestaltet und setzt sich in deren innere Kapillarsysteme fort, ist daher von sehr verschiedener Dicke. Nach der anderen, der Luft zugekehrten Seite zeigt es die sehr verschiedene Oberfläche der Kapillarflüssigkeit, die neben den konkaven auch konvexe Krümmungen hat. Allenfalls darf man von „Häutchen“ sprechen, weil bei dieser Bezeichnung die beiderseitige plane Oberfläche nicht unbedingt vorgeschrieben ist.

Die Flüssigkeitsinhalte aller Kapillarsysteme unterliegen der Einwirkung der Schwere, ein Zustand, der bei geringen Inhalten schwer festzustellen ist. Für die kapillarhygroskopische Schicht sei an den folgenden Versuch (31) erinnert, der gleichzeitig auch bestätigt, daß zwischen elastischen und unelastischen Gelen sowie zwischen Quellungs- und Kapillarwasser keine Wesensunterschiede bestehen: Wenn man eine hohe, gut gequollene Säule aus Agar-Agar aufstellt, so beobachtet man sehr bald, wie das Wasser in ihr der Schwere gehorchend absinkt. Der Fuß der Säule wird dabei nämlich noch dicker und weicher, als er schon ist, und der Kopf wird dünn und fest. Kehrt man die Säule um, so weicht der harte Kopf in der umgekehrten Lage wieder auf, der weiche Fuß dagegen wird fest. Diesen Vorgang kann man mehreremale wiederholen, stets gehorcht das Wasser der Schwerkraft. Da man anderseits Agar-Agar sehr gut als Hygrometer benutzen kann (32), das besonders bei hohen Luftfeuchtigkeiten große Wassermengen aufnimmt, also auch auf diese Weise in den gequollenen Zustand übergeht, so ist der hygroskopische Zustand von dem kapillaren nicht mehr zu trennen, und es besteht kein Grund, der kapillar-hygroskopischen Schicht die Beeinflussung durch die Schwere abzustreiten. — Für die Theorie von Vageler ist allerdings die Schwere hinderlich, weil es ihm, ebenso wie Sekera, plausibler erscheint, daß die Höhe des Aufstiegs durch die Reibung bestimmt wird (s. Abschnitt 12).

9. Einige Benetzungserscheinungen.

Es gibt bekanntlich zwei Arten von Benetzungsschwierigkeiten des Bodens, nämlich eine solche, die durch bestimmte chemische Substanzen, und eine solche, die durch bestimmte Formen der Oberfläche hervorgerufen wird. Der Torf ist ein besonders auffallendes Beispiel für die Schwierigkeiten, die noch auf diesem Gebiete herrschen. Zunächst läßt es sich nicht bestreiten, daß die Humussäuren unter bestimmten Umständen eine benetzbare Oberfläche schwer benetzbar machen können. Dann aber kann man, wie ich vor längerem auf Anregung P. Ehrenbergs (46) habe zeigen können, Torf benetzen, wenn man ihn unter Wasser einem kräftigen Druck aussetzt. Wird er dann wieder getrocknet und belüftet, so wird er wieder so unbenetzbar wie vorher. Die gleiche Wirkung konnten wir an fetthaltigem und entfettetem Ruß feststellen. Offenbar handelt es sich beim Torf wie beim Ruß um kapillarräumliches Festhalten von Luft, das die Benetzung verhindert.

Erst wenn man einmal versucht hat, E- sowie G-Glaskapillaren, die an einem Ende geschlossen sind, mit Wasser zu füllen, wird einem die Bedeutung der Querschnittsformen für diese Füllungs- und Luftverdrängungsvorgänge klar. Aus einer an einem Ende geschlossenen E-Kapillare kann man nur durch Erwärmen oder durch unter Wasser erfolgendes Zentrifugieren oder Stoßen die Luft durch Wasser verdrängen, während es bei den G-Kapillaren sogleich von selbst (s. Abschn. 7), also ohne besonderes Zutun erfolgt. Natürlich können Gase auch aus den G-Kapillaren am leichtesten heraustreten, wenn die Öffnung aufwärts gerichtet ist. Da das Wasser aber in jeder Lage, wenn die Krümmungen stark genug sind, als Meniskusarme an der Kapillarluft vorbei in das Innere der G-Kapillaren hineinwandern kann, so vermag es mindestens einen Teil der Luft auch dann herauszudrücken, wenn die Öffnung abwärts weist. Die kapillare Bewegung und damit Benetzung und Verdrängung stocken hauptsächlich an den Stellen, an denen ein Wechsel des positiven Krümmungssinnes in den negativen vorhanden ist (16), weil dort die Meniskusarme außerordentlich kurz werden (Abschnitt 11). Solche Wechsel der Krümmungen sind für den Torf geradezu charakteristisch und bei ihm in unendlicher Fülle vorhanden.

Man stellt sich eine G-Kapillare dadurch her, daß man ein in der Hitze erweichtes Glasrohr mit einer Flachzange flach drückt und dann das abgeflachte Stück zu einer gleichmäßigen Kapillare auszieht. Vor der Füllung schmelze man das eine offene Ende des Röhrchens zu, lasse ein wenig Wasser hineinfließen und schmelze dann auch das offene Ende zu. Hierbei soll so viel Luft in dem Röhrchen bleiben, daß die Luftblase nicht rund ist und frei im Wasser schwebt, sondern der Glaswand langgezogen anliegt. Dreht man nun das Röhrchen nach allen Richtungen hin und her, so wird man sich leicht von der guten Beweglichkeit der Luft und des Wassers im Röhrchen überzeugen können. Das Wasser läuft in den starken Krümmungen schnell und fast ohne Aufenthalt an der aufsteigenden Luftblase vorbei nach unten. Aber bei der E-Kapillare bereitet, wie gesagt, schon das Einfüllen des Wassers erhebliche Schwierigkeiten, darüber hinaus sitzt dann das Wasser wie die Luftblase unbeweglich fest; auch starkes Hin- und Herbewegen der Kapillare ändert nicht ihren Platz.

Die Füllung der Kapillarsysteme ist auch abhängig von der Größe der Oberflächenspannung der Flüssigkeit. Eine große Oberflächenspannung ist bei hoher Wassergabe dem Füllen dadurch hinderlich, daß sie insbesondere an scharfen Kanten, also an Stellen starken Krümmungswechsels, das Austreten der Luft beeinträchtigt (16), die sich dabei zur Blase dehnen will; eine kleine Spannung dagegen erleichtert diesen Vorgang, und zwar unter Umständen durch Unterteilung der Luft in mehrere Blasen. Dieses ist einer der Gründe, weshalb die Füllung vieler Kapillarsysteme nur dadurch möglich wird, daß man die Oberflächenspannung des Wassers durch oberflächenaktive Stoffe herabsetzt.

Wenn in einem Kapillarsystem wechselnde Querschnitte vorliegen, können sich die Meniskusarme am Querschnittswechsel oberhalb des Meniskus treffen und dort zusammenfließen; auf diese Weise bilden sie neue Vollfüllungen des Querschnittes, die nach oben und unten je einen Meniskus besitzen. Zunächst ergibt sich hierdurch, daß Menisken nicht stets von unten her aufgestiegen sein müssen, sondern von den Meniskusarmen neu erzeugt werden können. Sodann zeigt sich hierbei, wie Luft zwischen alten und neuen Menisken festgehalten werden kann, also Luftblasen gebildet werden können und sie keineswegs durch Unterdruck (wie bei Zunker) entstehen müssen.

In der Botanik hat man eine Zeit lang geglaubt, daß die Reihen von Gasblasen, die man

in den Gefäßen von Pflanzen fand und als Jamin'sche Ketten bezeichnete, jede Flüssigkeitsbewegung hemmen müßten, „ihr jedenfalls ungeheuren Widerstand entgegensetzen". Schließlich wies aber Vesque (47) nach, daß die Wände der zylindrischen Gefäße innen mit kantigen Längsvorsprüngen versehen sind, so daß die Luftblasen die Wand nicht überall berühren und das Wasser an den Vorsprüngen entlang — also in Form von Meniskusarmen — aufwärtswandern kann. Vesques Deutung war zweifellos richtig, wenn auch die Beobachtung, daß die Gasblasen auf natürliche Weise in der Gefäßbahn gebildet werden, bezweifelt wird.

Es ist zur Zeit kaum möglich festzustellen, daß eine Benetzungsschwierigkeit ihre Ursache im Vorhandensein eines bestimmten chemischen Stoffes hat, wenn dieser in nur geringer Menge vorhanden ist. Nachgewiesenermaßen ist es nämlich auch nötig, daß dieser „Fettstoff" mindestens ein Drittel der zu benetzenden Oberfläche bedeckt. Es ist also, selbst wenn man seine Anwesenheit nachgewiesen hat, noch durchaus nicht sicher, daß er die Ursache der schweren Benetzbarkeit ist, man muß vielmehr auch nachweisen, daß er die Oberfläche entsprechend bedeckt. Es ist ferner festgestellt worden, daß selbst Paraffin bei Berührung mit Wasser benetzbar werden kann (52), wobei es auf die Lagerung der Moleküle ankommt. Bei den oberflächenaktiven Stoffen, zu denen auch die Humussäuren gehören, ist der Einfluß der Moleküllagerung stärker und zugleich auch leichter verständlich, weil bei ihnen das eine Ende hydrophil und das andere hydrophob ist. Sind diese Moleküle so gelagert, daß viele hydrophile Enden dem herannahenden Wasser zugekehrt sind, so wird eine Benetzung möglich sein.

Man mißt, um den Grad der Benetzbarkeit festzustellen, die Größe des Randwinkels eines Flüssigkeitstropfens auf einer horizontalen und planen Oberfläche des betreffenden Körpers. Der Randwinkel ergibt sich hierbei größer, wenn die benetzende Flüssigkeit auf der Platte vorwärts schreitet, als wenn sie rückwärts schreitet. Das Vorwärtsschreiten oder Ausbreiten, das in der Regel beim Aufsetzen des Tropfens zustande kommt, bedeutet nichts anderes als einen Ausgleich zur Erreichung einer von der Oberflächenspannung tragbaren kapillaren Fülltiefe, die ebenso wie der Randwinkel geringer wird, wenn ein Teil des Tropfens wieder fortgesaugt wird oder der Tropfen auf andere Art rückwärts schreitet. Die Benetzung ist also abhängig vom Randwinkel, diese wieder von der kapillaren Fülltiefe und diese wieder von der Form und der Lage des zu benetzenden Körpers. Man benetzt also zur Randwinkelmessung die horizontale Platte, weil bei ihr größtmöglichste Fülltiefe gewährleistet ist. Unter der Form des Körpers ist auch die Breite der Wandung mit einbegriffen, denn von ihr ist — wie ich durch Messung des Aufstiegs an einzelnen sowie parallelen Platten und Fasern sowie Stäben (s. Abschnitt 11) gezeigt habe (28) — die Höhe des Aufstiegs und damit auch die Kurvenform der Flüssigkeitsoberfläche abhängig. Aus genauen Breitenmessungen kann man sie und den Randwinkel jetzt berechnen. Zieht sich ein Flüssigkeitstropfen auf der Oberfläche einer Platte zurück, so kann man oft wahrnehmen, daß der Wasserrand dabei unregelmäßig zurückgeht, also sich gleichzeitig verschieden große Randwinkel bilden (s. Abschn. 8). Dieses Verhalten kann (wenn man Verunreinigung der Platte ausgeschaltet hat) nur dadurch zustande kommen, daß außer der molekularen Rauhigkeit zahllose, in sich einheitliche kleine Bezirke der Plattenoberfläche verschiedene Form, Krümmung oder Lage besitzen, diese einzelnen Bezirke also verschiedene Kapillareinheiten darstellen, so daß ihnen Fülltiefen verschiedenen Grades zukommen. Ist nun der Tropfen im Vorwärtsschreiten begriffen, so überbrückt er infolge seiner das normale Maß überschreitenden kapillaren Fülltiefe eine mehr oder weniger große Anzahl auch solcher infolge Krümmung oder Lage weniger leicht benetzbarer Kapillareinheiten der festen Oberfläche, bis infolge dieser Ausbreitung die Krümmung der Flüssigkeitsoberfläche so stark nachgelassen hat, daß ihr eine Überbrückung einer ausreichenden Anzahl ungeeigneter Einheiten nicht mehr möglich ist. Die Grenzkanten der anstoßenden Einheiten haben also so große Krümmungen negativen Sinnes, daß die Meniskusarme zu flach sind, um sie überschreiten zu können.

Deutliche Beispiele für benetzungshindernde Wirkung der negativen Krümmung sind die scharfen Kanten von Glasplatten, an denen ein herabfließender Tropfen sich staut, ferner die Kanten von in Wasser aufschwimmenden Erzkristallen. In beiden Fällen bilden sich hohe Randwinkel; doch durch geeignete Feilstriche gegen die hindernden Kanten kann man diese Winkel wieder auf ihren normalen Wert zurückführen und die Benetzung erzwingen. Wir wenden hierbei also eine Maßnahme an, bei der nicht die chemische Substanz, sondern die räumliche Anordnung der Krümmungen geändert wird.

10. Ausblühung und Diffusion.

Eine besonders auffallende Flüssigkeitsbewegung in den Kapillarsystemen des Bodens wie seiner Bestandteile ist die Wanderung der Bodenlösung nach außen bzw. in Richtung auf die verdunstende Oberfläche. Kommt es dabei zur Ausscheidung der gelösten Stoffe an der Bodenoberfläche, so ergeben sich Ausblühungen, die man „Effloreszenzen" nennt, findet die Ausscheidung bereits unter der Oberfläche an den Bodenkomplexen statt, so nennt man sie mit Kubiena (50) „Interfloreszenzen". Die Ausblühungen scheiden sich gewöhnlich nur an solchen Punkten einer Wand oder eines verwickelteren Kapillarsystems ab, die der Verdunstung mehr als andere Teile ausgesetzt sind. Überzieht z. B. eine Glaubersalzlösung die Wand einer Kristallisierschale mit ausblühenden Kristallen, so kann man dieser — oft unangenehm empfundenen —Erscheinung dadurch sogleich Halt gebieten, daß man die Verdunstung des Lösungswassers durch Bedecken des Gefäßes verhindert (29, 30). Von diesem Augenblick an wäre dem saugenden osmotischen Druck von Schwarmionen gute Gelegenheit geboten, mehr von der verdünnten Lösung aufwärtszuziehen; denn die Ionen sitzen doch schon zu Beginn in der Glaswand, die ja ein Kolloid ist und bei der Benetzung mit Wasser auch quillt. Wenn also die Verdunstung und damit die Kapillarbewegung durch Bedecken ausgeschaltet wird, so könnte die Tätigkeit der Schwarmionen ungestört einsetzen; aber nichts dergleichen geschieht. Auch bei sehr verdünnten ausblühenden Lösungen, bei denen das Konzentrationsgefälle sehr steil ist und die daher am besten in bestimmt geformten Kapillarsystemen ausblühen, ist nichts im Sinne von Vageler und Laatsch zu bemerken. Vielmehr lösen sich bei Behinderung der Verdunstung, wie man deutlich beobachten kann, die untersten Reihen der ausgeblühten Kriställchen wieder auf, so daß zwischen der verbleibenden Ausblühung und der Lösung eine schmale neutrale Zone ohne Kristalle und ohne Lösung entsteht. Wahrscheinlich würde Vageler für diesen Fall auf die „Benetzungsspannung" und damit auf die Kapillarität zurückgreifen, wie er das auch für die Sande getan hat. Aber auch auf Tonböden, die nicht dem Verdacht unterliegen, keine eigentlichen Schwarmionen zu besitzen, können sich Ausblühungen in großem Maßstabe bilden, die man ebenfalls durch Bedecken verhindern kann.

Wie Vageler sich den Zustand des Bodens vorstellt, ist auch deswegen nicht klar, weil er der Meinung ist, daß die Ausblühungen sich durch Diffusion bilden. Aber die Diffusion geht im Gegenteil darauf hinaus, die Konzentrationen herabzusetzen bzw. auszugleichen, denn dem osmotischen Druck gehorchend, wandern die Ionen zu den verdünnteren Teilen der Lösung und nicht zu den konzentrierteren. Daher ist die Diffusion die große Widersacherin der Ausblühung. Es ist der infolge von Verdunstung aufsteigende Kapillarstrom, der den Ausblühungen Material für neue Ausblühungen bringt, er hat dabei mit der Diffusion zu kämpfen. Gewinnt diese die Oberhand, so hört die Ausblühung auf sich zu vermehren, ja sie kann, wie bereits gesagt, zum großen Teil wieder aufgelöst werden, weil das Salz in die Lösung zurückwandert.

Die Lösungen in Kapillarsystemen stehen unter den folgenden Einflüssen: Zunächst tritt der merkwürdige Zustand ein, daß an der gleichen Flüssigkeitsoberfläche, weil sie sehr verschieden große Krümmungsradien aufweist, der Dampfdruck sehr verschieden groß sein muß; so muß der Dampfdruck am Meniskus und nahe bei ihm geringer sein als an den schwächer gewölbten Spitzen der Meniskusarme. Infolge dieses Zustandes und auch infolge ihrer freieren Lage ist die Verdunstung an den Meniskusarmspitzen sehr viel größer als am Meniskus; außerdem ist der Querschnitt in den Meniskusarmen, und zwar ganz besonders in ihren Spitzen, geringer als am Meniskus und so ist auch die Diffusionsmöglichkeit in ihnen geringer als am Meniskus. Aus diesen Gründen wächst in einer Bodenlösung die Salzkonzentration in den Meniskusarmspitzen und kann sich — auch unter der Bodenoberfläche und in einzelnen Bodenkomplexen — bis zur Salzabscheidung und damit zur Ausblühung steigern. Aus der Salzabscheidung ergibt sich die für die Ausblühung charakteristische Vergrößerung des Kapillarsystems und damit wieder eine starke Steigerung der Verdunstung trotz der Verminderung des Dampfdrucks, die infolge der Konzentrierung der Lösung eintritt. Diese sich allmählich auf diese Weise verändernden Verhältnisse sind wieder von Einfluß auf die Oberflächenspannung, die hierbei meistens ansteigt, und damit auch auf die Benetzung, die bei konzentrierten Lösungen oft schlechter ist als bei verdünnten; das alles ist von Einwirkung auf die Aufstiegsbewegung und schließlich auch auf das Material der Kapillarwandung und der sie eventuell bildenden Kolloide. Ist das Ausblühen richtig in Gang gekommen, so wächst die Geschwindigkeit des aufwärtswandernden

Kapillarstromes ganz erheblich; doch sind stets Diffusionsströme, die gegen ihn ankämpfen, in Tätigkeit, was sich sofort durch Lösungsvorgänge bemerkbar macht, wenn z. B. durch die Art der Kristallbildung (Krustenbildung u. dgl.) die Verdunstung an wichtigen Stellen herabgesetzt wird.

Überall, wo im Boden die Verdunstung einsetzen kann, also auch im einzelnen Bodenteilchen, -krümmel und in der Scholle, beginnt sogleich der Kapillarstrom der Bodenfeuchtigkeit seine Tätigkeit, die gelösten Stoffe an der Oberfläche zu konzentrieren. Dieser Vorgang ist nicht abhängig von einem hohen Wassergehalt noch von der Konzentration, diese beeinflussen nur die Zeit, die der Kapillarstrom zur Erreichung des Ausblühens benötigt. Daher sind weder oberflächliche noch exponierte Stellen des Bodens stets nötig, wenn auch oft besonders geeignet, noch ist ein arides Klima zum Ausblühen erforderlich. Gerade in letzterem liegen die Ausblühungen sehr oft unter der Bodenoberfläche statt auf ihr; auch führt der Tau schon zum Ausblühen. Oft werden Kolloide durch den Kapillarstrom verschleppt und an entsprechenden Stellen angehäuft. Werden sie an der Luft zu kristallisierenden Stoffen umgewandelt, so können auch sie zu echten Ausblühungen werden. Der Dispersitätsgrad der Bodenteilchen ist besonders für die Form der Ausblühung von Bedeutung, wie ich das in meiner Monographie im einzelnen dargestellt habe[1]). Hervorzuheben ist, daß starker Gehalt an Kolloiden zur flächigen Ausblühung führt, was zur Folge hat, daß die flächigen Krusten die Verdunstung herabsetzen und die Diffusion wieder die Oberhand gewinnt; das Gefälle der Bodenfeuchtigkeit nimmt dadurch wieder ab, das direkt dem Boden aufliegende Salz wird wieder gelöst, so daß die Kruste hohl liegt, und außerdem wird die Rißbildung des Bodens dadurch zurückgedrängt.

Radulescu und Tilenschi (61) haben in einer Abhandlung über die stufenartige Änderung des Dampfdruckes von kapillaradsorbierten Stoffen einige Schlußfolgerungen gezogen, die allgemeine Kapillarerscheinungen darstellen sollen. Diese Schlußfolgerungen sind deswegen erwähnenswert, weil sie häufig vertretene Anschauungen in klaren Sätzen wiedergeben; sie stehen in größtem Gegensatz zu den hier vertretenen Anschauungen: Satz 6. „Kapillarradius und Krümmungsradius sind bei benetzenden Flüssigkeiten gleich." Dieser Satz trifft nur für E-Kapillaren zu. — Satz 7. „In spaltförmigen und unregelmäßigen Kapillarräumen entsprechen die Steighöhen und die Dampfdrucke über der Oberfläche der Flüssigkeit in der Kapillare dem kleinsten sich darin bildenden Krümmungsradius und dem Dampfdruck einer regelmäßigen Kapillaren, deren Durchmesser der kleinsten Spaltbreite gleich zu setzen ist." Dieser Satz kennt keine Meniskusarme und daher auch keine der sich aus ihnen ergebenden Folgerungen. — Satz 8. „Jeglichem System von unregelmäßigen Kapillarräumen entspricht immer ein gleichwertiges System von regelmäßigen zylindrischen Kapillaren." Dem Bestreben nach Vereinfachung der Anschauung, das allen diesen Annahmen zugunde liegt, darf erst dann nachgegeben werden, wenn alle Kapillarsystem-Möglichkeiten erschöpfend durchforscht sind.

II. Die Gesetze der parallelen Platten und das Prinzip der Anzahl der Kapillar-Einheiten.

Rotmistroff (10) sagt, daß die sogenannten Kapillaren im trockenen Boden ein äußerst unregelmäßiges Netzwerk von Hohlräumen verschiedener Größe und Form darstellten. Sie seien in keiner Beziehung dem gläsernen Kapillarröhrchen ähnlich, und zwar insbesondere deshalb, weil der Luftzutritt von den Seiten durch die Wände abgeschnitten sei, was für Feldböden nicht zuträfe. Soeben haben wir aber gesehen, daß dieser Vorwurf für gemischte Kapillaren nicht berechtigt ist, weil die Grenzfläche Luft/Flüssigkeit sehr groß und die Beweglichkeit und Verdrängbarkeit der Luft in ihnen eine der auffallendsten Fähigkeiten ist. Lebedeff (48) ist im Gegensatz zu Rotmistroff der Meinung, daß wir im Boden „in Wirklichkeit diejenigen Bedingungen antreffen, die in einer kapillaren Röhre (richtiger einem Bündel von kapillaren Röhren verschiedenen Durchmessers) bestehen". Da leider auch er, wie seine Abbildungen zeigen, nur echte Kapillaren handhabt, kommt er ebenfalls zu einem falschen Ergebnis, nämlich daß: „schwebendes Wasser ... nicht in Kapillaren hochsteigt". Hiergegen sei an

[1]) Berichtigung: Bei dieser Gelegenheit möchte ich einen Fehler im geschichtlichen Teil meiner Monographie „Das Ausblühen der Salze" richtigstellen, auf den mich Herr Dr. M. Speter-Berlin freundlichst aufmerksam machte. Der Absatz 3 auf S. 6 muß lauten: „Auffallend ist, daß bei diesen vier Forschern und auch späterhin bei Berzelius, Bischof (11), Barentin (4) und Fehling (37) kein Hinweis auf frühere Bearbeiter des Ausblühens gegeben ist; nur Kopp (73) (nicht Koop, wie im Inhaltsverzeichnis falsch gedruckt) hat in Bd. 2, S. 402 seiner „Geschichte der Chemie" auf die oben besprochenen Abhandlungen von Holmberg und Franz Petit hingewiesen."

frühere Ergebnisse (17), ferner an das im Anfang beschriebene Aufsteigen der Meniskusarme nach dem Verschwinden des Meniskus erinnert, das Sekera für den Boden folgendermaßen beschreibt: „Das Phänomen der sichtbaren Ausbreitung des Wassers im Boden ist aber durchaus nicht an die Existenz eines Grundwasserspiegels gebunden. Unterbricht man den Steigversuch vorsichtig, indem man die Rohre aus dem Wasser hebt, so beobachtet man dessen ungehindert eine weitere Ausbreitung der sichtbar feuchten Zone." Auch dieser Hinweis zeigt, wie weitgehend alle Vorgänge im Boden durch die Kapillarröhrchen erfaßt werden können.

Aber wir werden versuchen, den Vorwurf von Rotmistroff noch weiter zu entkräften. Einer der Gründe, die stets wieder zu den Kapillarröhrchen führten, war der Umstand, daß es experimentell kaum möglich ist, einzelne Bodenteilchen, und seien es auch nur einzelne Sandkörnchen, gegeneinander in Stellung zu bringen. Denn daß es sich hierbei darum handelt, die Entfernung der Teilchen in der Hand zu haben, ist zu jeder Zeit klar gewesen; für diese war ja der Durchmesser der (echten) Kapillarröhrchen als Ersatz gedacht, ein freilich mangelhafter Ersatz, weil aus dieser einzigen Form alles abgeleitet werden sollte. Die O- und G-Kapillaren beanspruchen nur eine indirekte Aussage über die Abstände, sie bringen vor allem eine unendliche Fülle von Oberflächenformen zur Geltung und zur Messung. Die Abstände zwischen zwei Wandungen getrennter Systeme werden leichter durch ein anderes künstliches Glas-Kapillarsystem, nämlich durch die parallelen Platten erfaßt. Mitscherlich (35) hat das Gesetz dieser Platten bereits 1901 zur Anwendung gebracht und mit einem besonderen Prinzip verknüpft. Er verarbeitete die Vorstellung, daß sich die verschiedenen und fortgesetzt ändernden Formen der Sandkörnchen des Bodens zu zahllosen kleinen parallelen Flächen so ergänzen bzw. zur Deckung bringen lassen, daß für jede Fläche und damit für kugelähnliche wie für flächige Teilchen das Gesetz der parallelen Platten angewendet werden kann.

Die Richtigkeit von Mitscherlich's Vorgehen dürfte feststehen, doch bedarf es einiger wichtiger Ergänzungen, die für den kapillaren Aufstieg unumgänglich nötig sind. Nach dem genannten Gesetz müßte nämlich zwischen langgestreckten, insbesondere faserigen Teilchen, lebenden und toten Pflanzenteilen, Wurzeln, Torffasern u. dgl. die kapillare Steighöhe so hoch sein, wie sie sich aus ihm errechnen läßt. Das ist aber nicht der Fall. Nimmt man z. B. einen Wattebausch, der ja ebenfalls aus toten Pflanzenfasern besteht, so finden wir zwar, daß der Abstand von einer Faser zur anderen nur den Bruchteil eines Millimeters beträgt und die Anzahl der Fasern in der Flächeneinheit sehr groß ist, daß also die Voraussetzungen für das Mitscherlich'sche Prinzip gegeben sind, es findet aber überraschenderweise so gut wie kein Aufstieg statt, wenn man die Watte aus gleichgerichteten Fasern in eine (flache) Schale mit Wasser setzt. Dieses merkwürdige Ergebnis erklärt sich nicht etwa daraus, daß Stearinsäure oder dgl. in der Watte enthalten sein könnte, sondern, wie meine Messungen zeigten, auf Grund folgender Tatsachen: An einer einzelnen, senkrecht eintauchenden Faser — wir lassen ihre feine Furche hier unberücksichtigt — steigt Wasser etwa so hoch, wie sie selbst „breit" ist, also etwa 20 μ; zwischen zwei Fasern hebt sich Wasser erst dann sichtbar in die Höhe, wenn sie sich auf etwa 12 μ einander genähert haben. In einer ganzen Schar ist die kapillare Erhebung, wie sie zwischen zwei Fasern auftritt, nach allen Seiten gegeben mit Ausnahme der Randgebiete und daher findet sich schon bei einer durchschnittlichen Annäherung auf 38 μ Abstand, daß die ganze Schar gemeinsam einen Aufstieg von 32 mm erzielt. Um aber diese Annäherung überhaupt zu bekommen, muß man die Watte auf den 10. Teil ihres Bauschzustandes zusammendrücken. Berechnet man nun aus diesem Faserabstand die Steighöhe nach dem Gesetz der parallelen Platten, so ergibt sie sich zu 395 mm, also zum etwa 13fachen Betrag des tatsächlichen. Das Gesetz der parallelen Platten trifft hier also nicht zu (33, 34).

Diese und andere Ergebnisse führten mich zur Prüfung des Gesetzes der parallelen Platten (26, 27). Bekanntlich sagt dieses Gesetz aus, daß zwischen zwei parallel zueinander gestellten Platten die Steighöhe ebenso hoch ist wie in Kapillaren mit kreisrundem Querschnitt, wenn der Plattenabstand ebenso groß ist wie der Radius der Kapillare. Hierbei gilt nun die nicht immer deutlich hervorgehobene Voraussetzung, daß die Platten breit sein müssen. Was aber eintritt, wenn die Platten bei gleichem Abstand schmal werden, war bis vor wenigen Jahren im unklaren geblieben. Meine Messungen ergaben nun, daß, wenn man die Plattenbreite unter einen bestimmten Betrag herabmindert, die Steighöhe entsprechend abnimmt; daß also mit anderen Worten das Gesetz der parallelen Platten nicht mehr gilt. Die kritische Breite,

bei der seine Wirkung zu bestehen aufhört, liegt zwischen 2—3 mm, also einer für die Bodenteilchen sehr wichtigen Größe. Unterhalb 2 mm nimmt die Steighöhe schnell ab. Man kann dieses Ergebnis auch so ausdrücken: Um die gleiche Steighöhe zu ergeben, müssen schmale Platten näher, bzw. sehr viel näher aneinander stehen als breite. (Gesetz der schmalen parallelen Platten.) Sata und Kurano (49) haben dieses Ergebnis bestätigen können und haben die Grenzen noch genauer festgelegt. Das Gesetz gilt auch für parallele Stäbe und in entsprechender Abwandlung ergeben sich Gesetzmäßigkeiten für verschieden schmale parallele Platten und Stäbe, ferner, was nicht weniger wichtig ist, für einzelne schmale Platten und Stäbe, und zwar auch dann, wenn diese sich in geneigter Stellung befinden (33). — Es ist selbstverständlich, daß durch diese Ergebnisse nicht nur das Mitscherlich'sche Prinzip, sondern die gesamten kapillaren Vorstellungen stark beeinflußt werden.

Kehren wir jetzt zu den Fasern zurück, so erkennen wir, daß sie dem Gesetz der parallelen Platten deswegen nicht gehorchten, weil sie einerseits zu schmal, anderseits in der Querschnittseinheit zu wenig zahlreich waren, also zu großen Abstand voneinander hatten, um gemeinsam dem Gesetz zu gehorchen. Auch nach dem beschriebenen Zusammenschieben gehorchten sie nur dem Gesetz der schmalen Platten.

Damit entfällt auch jede Grundlage für die Annahme von Vageler, daß ein Docht sich deswegen nur auf eine bestimmte Länge vollsaugt, weil weiterhin die Reibung eine zu große wird. Das trifft nicht zu. Im Docht steigt die Flüssigkeit deswegen nicht weiter, weil die Faserabstände in ihm für eine größere als die erreichte Höhe gemäß den Plattengesetzen nicht erreichbar sind. Dreht man den Docht enger, so steigt die Flüssigkeit höher, obwohl sie doch nach Vageler infolge der noch engeren Räume einem erhöhten Widerstand begegnet. — Ich preßte Watte noch über das oben besprochene Maß hinaus in ganz feinen Linien zusammen, bettete die gepreßten Teile eng in lockere Watte ein und verfolgte die aufsteigende Lösung (Kupfersulfat u. dgl.) mit Hilfe von Röntgenstrahlen, weil jede Berührung die Kapillarsysteme ändern konnte. Wie früher gezeigte Aufnahmen (33) erkennen lassen, steigt die Lösung ganz dem Gesetz der schmalen parallelen Platten entsprechend nur in den feinen Preßlinien empor, bei jedem größeren Faserabstand aber hörte die Kapillarbewegung sofort auf, so daß die Flüssigkeit in die die Preßlinie umgebenden Fasern kaum 1 bis 2 mm eindrang.

Soweit Bodenteilchen einander sehr nahe liegen oder sich berühren, wird die Zone desjenigen Kurvengebietes beansprucht, in der die beiden Gesetze der breiten und der schmalen Platten sich überdecken, und es wird von der Teilchenform und Größe, sowie ihrer Lagerung abhängen, ob das eine oder andere Gesetz für sie zutrifft. Immer dann, wenn Bodenteilchen locker liegen, sowie überall an den Rändern wasserhaltiger Zonen, an den entscheidenden Stellen beim Aufstieg, also stets dann, wenn eine Besonderheit der Lage und der Form des einzelnen Teilchens vorhanden ist, sind die schmalen Platten entscheidend. Die besondere Lage eines Teilchens in bezug auf die anderen vereinzelt das Teilchen, hebt also die Wichtigkeit der Anzahl der Kapillareinheiten hervor, wie wir dies schon bei den Fasern und bei den „unzähligen" Flächen der Mitscherlich'schen Sandkörper fanden.

Bei der Besprechung des Steighöhengesetzes der geschlossenen Querschnitte hatten wir gesehen, daß in der Formel der echten Kapillare durch $2r\pi$ die Summe der Einheiten dargestellt wird. Wenn in der entsprechenden G-Kapillare der Umfang zunimmt, ohne daß sich der Querschnittsinhalt dabei vermehrt, so hebt diese geänderte Kapillare deshalb eine größere Flüssigkeitsmenge, weil infolge des Auftretens der neuen Krümmungen die Anzahl der Kapillareinheiten im Querschnitt gewachsen ist. — Bei breiten parallelen Platten besteht der obere Meniskus der aufgestiegenen Flüssigkeit aus einem der Breite der Platten entsprechend langgestreckten Mittelteil (*a*), an den sich zu beiden Seiten nach unten gebogene (*b*), weiterhin steil abfallende Strecken (*c*) ansetzen (Fig. 4).

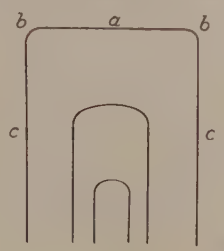


Fig. 4

Nimmt die Breite der Platten ab, so wird der gerade Mittelteil (*a*) kürzer und verschwindet ganz, wenn die Platten die kritische Schmalheit

erreicht haben. Durch das Verschwinden von (*a*) gehen die gebogenen Strecken (*b*) direkt ineinander über, wobei ein abgeflachter Bogen entsteht. Dieser Bogen krümmt sich bei weiterem Schmalerwerden der Platten stärker und sinkt an der Wand herab. Das Vorhandensein dieser gebogenen und schließlich einen Halbkreis bildenden Strecken (*b*) beruht ganz offensichtlich darauf, daß die Kapillarwandeinheiten an den Randstellen zwar von den Einheiten des Mittelteils (*a*), aber nicht von der anderen Seite her gestützt werden; die Einheiten sind also an den Randstellen zu wenig zahlreich, um das Wasser so hoch heben zu können wie in der Mitte. Mit dem Schmalerwerden der Platten nimmt auch die Anzahl der mittleren Einheiten ab, bis die Gesamtzahl so niedrig wird, daß die ganze Flüssigkeit absinkt. Im Grunde gehorchen also die breiten Platten an den Seiten dem Gesetz der schmalen parallelen Platten. — Auch die Meniskusarme in offenen echten Kapillaren sind deshalb in der Mitte am höchsten, weil dort eine größere Anzahl der Wandeinheiten auf den Innenraum konzentriert ist als nach dem Rande zu. — Der „penduläre" Zustand von Versluys ist hierzu die allseitig gleichartige Grenzform, die die gleichen Zustandsursachen aufweist.

Im Steigversuch mit Boden bedeutet daher die Tatsache, daß das Wasser im Innern des Rohres höher steigt als nach der Rohrwandung zu, nichts anderes, als daß die Einheiten von der Mitte zur Wand immer weniger Unterstützung aneinander finden, weil sie nach dort an Zahl abnehmen. Die Glaswand, der die äußersten Teile anliegen, kann diesen Mangel auch nur zu einem Teil ersetzen; paraffiniert man sie, so schwindet auch ihre Hilfe und der Abfall verstärkt sich. Wenn daher der senkrechte Schnitt durch die Mitte des Rohres vom Wasserrand das gleiche Bild gibt wie bei den schmalen Platten, so können wir daraus schließen, daß die Röhren, die man für den Steigversuch mit Boden genommen hat, einen zu geringen Durchmesser hatten. Es ergibt sich daraus, daß der Aufstieg im Boden höher werden kann, wenn eine breitere Bodenmasse zur Verfügung steht. Ein Kennzeichen dafür, daß im Bodenversuch die höchstmögliche Steighöhe erreicht ist, dürfte jedenfalls in dem Nachweis bestehen, daß die Kurve des Längschnittes die gekennzeichnete gerade Strecke enthält und an den Seiten abfällt. Deutlich wird sie allerdings wohl nur bei einigermaßen gleichartigen, insbesondere kleinen Teilchen auftreten, weil um so mehr Sonderaufstiege den gleichmäßigen Kapillarsaum überschreiten werden, je mehr Teilchengrößen vorhanden sind, je mehr Teilchen sich von der Kugelform entfernen und je ungleichartiger die verschiedenen Formen im Boden verteilt sind. — Einen Abfall aus Mangel an seitlichen Kapillareinheiten dürfte auch das von Vageler gezeigte Profil, Fig. S. 116 (1), darstellen, während seine eigene Deutung sich durch die hier dargestellten Kapillarsysteme von selbst erledigt.

Bei den oben besprochenen Benetzungserscheinungen wurde erwähnt, daß eine benetzungshindernde Substanz die betreffende Oberfläche zu mindestens einem Drittel bedecken müßte. Es ist aber selbstverständlich, daß dieses Drittel in einzelnen, möglichst gleichmäßigen Anteilen über die feste Oberfläche verteilt sein muß und nicht auf einem Drittel der Oberfläche zusammengedrängt liegen darf. Wir kommen nun, ausgehend von der Anzahl der Kapillareinheiten zu der Einsicht, daß der benetzungshindernde Stoff nicht nur eine bestimmte Anzahl der Kapillareinheiten zu bedecken hat, um seine Wirkung auszuüben, sondern daß er dabei auch eine bestimmte Ordnung einnehmen muß. Denn nur, wenn die Einheiten durch den benetzungshindernden Stoff möglichst weitgehend unterteilt werden, werden die zur Benetzung freistehenden Stellen so schmal, daß der Aufstieg gemäß den besprochenen Gesetzen an ihnen so gut wie Null ist.

Ist eine positiv oder negativ gekrümmte Kapillarwand durch eine Anzahl von lufterfüllten, lochartigen Gruben unterbrochen, wie man dies z. B. an Pflanzenresten sehen kann, so hemmen diese die Kapillarbewegung des Wassers an der Wand; sind diese Gruben aber mit Wasser gefüllt, so erleichtern sie die Kapillarbewegung. Ebenso können die Wassermoleküle, die den Ionen als Schwarm angelagert sind, den Aufstieg erleichtern. Jede Wasserwand erleichtert den Aufstieg, weil durch ihr Dasein Abstände verkürzt oder negative Krümmungen behoben werden und weil sie selbst beste Benetzbarkeit zeigen. Das Schwarmwasser wirkt also nicht anders als irgendeine Form des kapillaren Flüssigkeitszustandes. Sind aber die Ionen nicht völlig mit Wasser abgesättigt, so hemmen sie zunächst die Kapillarbewegung, weil sie bestrebt sind, ihr Wasser zu entziehen und erst sich selbst absättigen. Die Ionen verhalten sich also nicht anders als die genannten grubenförmigen, lufthaltigen Unterbrechungen der Kapillarwand, demnach ebenso wie Kapillarsysteme.

Für manche anfänglich schwer zu benetzenden Stoffe, wie z. B. den Torf, trifft zwar zu, daß sie sich leicht benetzen lassen, wenn sie erst einmal völlig durchtränkt worden und dadurch gequollen sind, doch ist es nicht wahrscheinlich, daß sie in diesem Zustand vollkommen („total") benetzt sind. Unter vollkommener Benetzung verstehen wir hier den Zustand, in dem die Moleküle der Flüssigkeit sich so eng an die des festen Körpers anlagern, weil sie formenmäßig ineinander passen, daß dieser Zustand einer teilweisen und echten Lösung gleichkommt (Verwandtschaft). Torf ist wie anderes totes Pflanzenmaterial aus zahlreichen Bestandteilen zusammengesetzt, die nicht nur verschieden schnell, sondern auch zum Teil gar nicht quellen. So hat ein Teil der Humussäuren nur unter bestimmten Umständen und auch dann nur eine geringe oder gar keine Verwandtschaft zum Wasser, vermindert daher durch seine Anwesenheit die Anzahl der kapillar wirksamen Einheiten. Ebenso sind im Torf verschiedenste räumliche Hindernisse, wie sie im Verlauf der Abhandlung mehrfach geschildert wurden, vorhanden. Wenn nun auch das eine oder das andere dieser Hindernisse durch Quellung, Lösung oder räumliche Verschiebungen verschwindet, so bleiben doch genug bestehen. Das Ergebnis ist also eine nur streckenweise vollkommene Benetzung, sonst aber eine Pseudobenetzung, die durch Überbrückung mit Hilfe der benetzenden Strecken den Zustand vollkommener Benetzung vortäuscht. In diesem Falle werden also nicht nur Kapillarwände überbrückt, die infolge ihrer unzureichenden Krümmung versagen, sondern auch solche, die infolge ungünstiger Oberflächenformen Lufteinschlüsse veranlassen oder infolge ihres chemischen Aufbaues, also ungünstiger Molekülform, dem raumsparenden Prinzip nicht entgegenkommen können.

12. Die Reibung der kapillar aufsteigenden Flüssigkeit.

Wir haben bereits oben gesehen, welche Umstände eine Hemmung der Kapillarbewegungen herbeiführen können, doch gibt es so zahlreiche Äußerungen über dieses Gebiet, die jene Umstände nicht in Betracht ziehen, daß auf sie noch näher eingegangen werden muß. Von Zunker, Vageler, Sekera sowie Laatsch (loc. cit.) wird das Vorhandensein einer Reibung des aufsteigenden Wassers an den Wandungen der Kapillarsysteme als selbstverständlich angenommen und besonders dann in Rechnung gestellt, wenn für sie die Deutung kapillarer Vorgänge auf Schwierigkeiten stößt. So soll sogar die Steighöhe selbst von ihr abhängen: „Die experimentell zu beobachtende Steighöhe hängt ganz von der Reibung des sich bewegenden Wassers in den Hohlräumen und in den Hydrathüllen und ferner von der zufälligen Größe der das Wasser aufnehmenden Hohlräume ab ..." Es wird die „Saugkraft gerade durch die Reibung kompensiert", erklärt Vageler, obwohl er selbst zugibt, daß die Reibung sich der Kontrolle entzieht! Für Sekera ist die Reibung die Ursache, weswegen der kapillare Aufstieg einmal mehr, einmal weniger Zeit in Anspruch nimmt: „Je enger die Kapillaren werden, um so größer wird die Steighöhe, um so mehr wächst aber auch der Strömungswiderstand", und: „bei den leichten Bodenarten eilt das Wasser in den weiten Kapillaren lebhaft voraus."

Diese Ansichten sind um so auffallender, als sie — ohne besondere Erklärung — von denen Wollnys u. Mitscherlichs (loc. cit.) abweichen. Diese hatten gefunden, daß „das Wasser im Boden um so schneller aufsteigt, je feiner die Bodenteilchen sind". Mitscherlich bemerkt dann weiter, daß der Reibungswiderstand bis zu der Teilchenfraktion von 0,01 bis 0,05 mm herab noch so gering sei, daß er kaum in Betracht gezogen zu werden braucht, er käme vielmehr erst beim Humus und beim Ton mit ihren sehr viel feineren Teilchen zur Geltung; er glaubt aber die Tatsache, daß das Wasser um so langsamer ansteigt, je höher es bereits gestiegen ist, „durch die immer größer werdende Reibungsfläche gar leicht" erklären zu können. Gradmann (42) meint zu erkennen, daß die Reibung mit dem Dünnerwerden der Wasserfäden zunimmt. Alle diese Forscher nehmen an, daß beim Aufstieg an der Kapillarwandung Reibung vorhanden ist, sie sind aber über die Stärke des Einflusses dieser Reibung verschiedener Ansicht.

Prüft man nun nach, was dazu führte, einer Wandreibung zur Deutung der Kapillarvorgänge einen so großen Einfluß einzuräumen, so findet man keine stichhaltigen Begründungen, sondern nur Annahmen, die zum Teil auf einer gewissen Ähnlichkeit mit dem Ausfließen von Flüssigkeiten aus Kapillarröhren beruhen. Bereits oben haben wir die eine Annahme, nämlich die irrtümliche Deutung, die Vageler seinen Steigversuchen mit schwer durchlässiger Membran gab, besprochen. Eine weitere Annahme leitet sich aus den Untersuchungen

Decharmes (53) über die Aufstiegsgeschwindigkeit in (E-)Kapillaren ab. Zunker stützt sich in seinen Ableitungen auf das Ergebnis dieses Forschers, daß in weiten Kapillarröhren das Wasser schneller als in engen aufsteigt. Hierbei berücksichtigt er aber nicht, daß diese Ergebnisse sich nur auf Sekundendauer, also auf außerordentlich kurze Zeiten beziehen. In senkrechten Röhrchen gelten die gefundenen Höhenunterschiede überhaupt nur für die erste Sekunde und auch in dieser nicht eindeutig; allerdings wird in dieser ersten Sekunde ein sehr großer Teil des Weges zurückgelegt. In geneigten Röhrchen treten die Unterschiede klarer hervor und erstrecken sich bis auf etwa 30 Sekunden, weil ein längerer Weg zurückgelegt wird. Aber selbst mit 30 Sekunden läßt sich kein Vergleich mit dem Aufstieg in Böden durchführen. Hierzu benötigt man mindestens Viertelstunden, meistens Stunden und Tage. Selbst für Filtrierpapier braucht man 10 bis 20 Minuten, um eine wesentliche Aussage machen zu können. Eine einfache Übertragung der Decharme'schen Ergebnisse ist daher schon aus Gründen der Zeit abzulehnen, zumal deren verschiedene Größenordnung auch zeigt, daß der Aufstieg im Boden aus zahlreichen Einzelvorgängen zusammengesetzt sein muß.

In Decharmes Untersuchungen ist nichts darüber gesagt, welchen Einfluß die Längen der von ihm verwendeten Kapillarröhrchen auf die fragliche Anfangsgeschwindigkeit gehabt haben. Die Röhrchen waren bemerkenswerterweise mindestens 55 bis 60 cm lang; die aufsteigende Flüssigkeit mußte im Beginn die in ihnen befindliche Luftsäule in Bewegung setzen und zum anderen Ende hinausdrängen. Hierbei muß eine echte Strömung der Luftsäule entstanden sein, deren Geschwindigkeiten der Reibung unterlag und die in den engen Röhrchen bekanntlich größer ist als in den weiten. Die verschieden große Bremswirkung ist bekannt an den Kapillarröhrchen, die man dem Stagonometer wechselweise aufsetzt. Es ist wahrscheinlich, daß diese Bremswirkung bei Decharme noch dadurch verstärkt wurde, daß er zum Zwecke der Wiederholung seiner Versuche an das obere Ende der Kapillarröhrchen Verlängerungsstücke angesetzt zu haben scheint. Für unsere Zwecke hat daher Decharme seine Untersuchungen nicht völlig zu Ende geführt, was, wie wir weiter unten sehen werden, noch in anderer Hinsicht zutrifft. — In dem nach zwei Seiten offenen Filtrierpapier wird eine Bremswirkung sehr gering sein, doch muß sie im geschlossenen Boden oft auftreten, und zwar um so häufiger und stärker, je höher die über dem Grundwasserspiegel lagernde Bodenschicht ist. Ebenso kann die Bremswirkung von der Größe des horizontalen Bodenquerschnittes abhängig werden, wie z. B. in den engen Röhren des Steigversuchs mit Boden. So ist sie in den von v. Klenze (56) mitgeteilten Versuchen mit Quarzsand und -staub deutlich erkennbar. Man darf daher sagen, daß Mitteilungen über die kapillare Aufstiegsgeschwindigkeit von minderem Werte sind, wenn sie ohne Angabe der Einflüsse und Verhältnisse der überlagernden Schicht in bezug auf die Luftdurchlässigkeit gemacht werden.

Das Einsetzen des Bremseffektes muß sich, wie das ja schon aus dem in den früheren Abschnitten Gesagten hervorgeht, im Boden wesentlich anders auswirken als in E-Kapillaren. In letzteren ist hierbei nur der Meniskus entscheidend, denn wenn man die obere Öffnung einer E-Kapillare verschließt, so hört der Aufstieg sogleich auf, weil sich die Wandflüssigkeit in ihr nur in engster Abhängigkeit vom Meniskus bewegt und sich nicht unabhängig von ihm höher schieben kann. In den G-Kapillaren des Bodens ist das Verhalten des Meniskus von wesentlich geringerem Einfluß auf die Aufstiegsbewegung. Die Meniskusarme umgehen hemmende Luftsäulen und werden von der eingeschlossenen Luft im wesentlichen nur dadurch gehemmt, daß diese die Meniskusarmquerschnitte verkleinert und damit die Anzahl der Überbrückungen vermindert.

Mit abnehmender Teilchengröße nimmt in der Querschnittseinheit die Anzahl der kapillaren Zwischenräume zu und damit die Anzahl der Meniskusarme und die Länge ihrer Randlinien. Je mehr Meniskusarme gebildet werden können, desto eher kommt es zu einer Aufteilung von aufsteigenden Menisken. Daher ist ja die richtige Feststellung des K.A. nur mit Hilfe von Feuchtigkeitsbestimmungen möglich und die Beobachtung des sichtbaren Aufstiegs, der in weiten Kapillaren vorauseilen soll, unbrauchbar.

Wir kommen nun zu der anderen von Decharme offengelassenen Seite seiner Geschwindigkeitsuntersuchungen. Der jeweils erste Wert, den diese Untersuchungen festhalten, ist die Wegstrecke, die nach der ersten Sekunde zurückgelegt ist. Dieser Wert gibt die mittlere Weggeschwindigkeit an, sagt also nichts über die tatsächliche hier gerade sehr wichtige Anfangsgeschwindigkeit der Flüssigkeit. Nach der

ersten Sekunde sind ja bereits z. B. 52 mm zurückgelegt; die Bodenteilchen sind aber sehr viel kleiner, außerdem wechseln die Krümmungsradien und die Abstände auf bzw. zwischen ihnen mehr oder weniger häufig. Wir müssen also die Geschwindigkeit innerhalb von Millimeterbruchteilen bis zu etwa 2 mm kennen. Die Decharme'schen Kurven steigen jedoch so steil auf, daß wir aus ihnen nichts über diesen Anfangsteil entnehmen können. Da der Aufstieg mit unendlich kleiner, wenn auch schnell zunehmender Geschwindigkeit beginnt, so fehlt den Decharme'schen Kurven der liegende Anfangsteil; ihre richtige Gestalt muß eine S-förmige sein. Wenn auch der liegende Anfangsteil nur in einer sehr kurzen Strecke bestehen kann, so wird er doch lang genug sein, um einen Teil der hier allein wichtigen 2 mm darzustellen. Es ergibt sich also, daß die für den Boden in Betracht kommende Aufstiegsgeschwindigkeit wesentlich geringer sein muß, als man aus den Decharme'schen Kurven glaubte entnehmen zu können; auch hatten dies ja bereits die Untersuchungen von Wollny und Mitscherlich gezeigt.

Decharme selbst kam auf Grund seiner Untersuchungen zu der sehr nachdrücklich von ihm ausgesprochenen Überzeugung, daß der K.A. und das von ihm ebenfalls untersuchte Ausfließen von Flüssigkeiten aus Kapillarröhren zwei sehr verschiedene Phänomene sind und zwischen ihnen keine bekannten Beziehungen bestehen. Wenn daher Bell und Cameron (59), danach Green und Ampt (58) und schließlich Lucas (62) ohne weiteres dazu übergehen, die Gesetze der kapillaren Aufstiegsgeschwindigkeit aus dem Abwärtsfließen abzuleiten, so bestanden und bestehen für eine Berechtigung dieser Gleichsetzung, wie auch Robinson (60) andeutet, keine oder nur geringe Unterlagen. Wenn Bell und Cameron ferner zu einer Exponentialformel gelangen, die sie durch Messungen der Aufstiege in Filtrierpapier und feiner Ackerkrume bestätigen konnten, so ist damit keineswegs erwiesen, daß beide Phänomene von den gleichen Kräften bestimmt werden, daß insbesondere die Bewegungen an den Kapillarwandungen in dem Sinne und in dem Maße von der Reibung bestimmt werden, wie dies z. B. Vageler und Sekera hinstellen.

Bei der Reibung, die eine Flüssigkeit erleidet, wenn sie durch enge Röhren fließt, ist der Druck, unter dem sie sich an den Wandungen bzw. an der sich dort ausbildenden Flüssigkeitsschicht entlang bewegt, von größter Bedeutung. Bekanntlich kann dieser Druck dadurch sichtbar gemacht werden, daß man den einen Teil der Flüssigkeit färbt und mit dem ungefärbten durch das System fließen läßt; hierbei bildet sich in der Mitte ein gefärbter Konus aus, weil die Flüssigkeit dort am schnellsten fließt. Hierzu genügt schon, daß sie unter dem Druck des eigenen Gewichts steht. Aber selbst von solchem Druck kann beim K.A. nicht die Rede sein, weil die Flüssigkeit nicht fließt, sondern aufsteigt und sich kein Konus, sondern im Gegenteil ein Meniskus, also eine Höhlung bildet; es bewegt sich also nicht die Mitte, sondern es bewegen sich die Seiten der Flüssigkeit am schnellsten im Kapillarsystem aufwärts. In G-Kapillaren bewegt sich u. U. die Mitte überhaupt nicht. Es kommt hier also, abgesehen von der spezifischen Reibung der Flüssigkeit, der Zähigkeit, nur der negative Druck oder Sog in Frage, der durch die Einordnung der Flüssigkeitsteilchen, genannt Oberflächenspannung, am Meniskusrande entstehen soll.

Für das Vorhandensein einer Reibung, die sich an der Kapillarwandung beim K. A. ausbilden soll, sind keine Beweise vorhanden. Der Energiebetrag, der die Flüssigkeit aufwärts zieht und für E-Kapillaren durch $2 r \pi \sigma$ ausgedrückt wird, nimmt ab, wenn r abnimmt; es nimmt hierbei auch das Volumen der hochgezogenen Flüssigkeit ab, obwohl sie höher hinaufgezogen wird als das größere Volumen bei größerem r; dagegen bleibt die Wandfläche, an der die Flüssigkeit hochgezogen wird, gleich groß. Es ist daher ein Fehlschluß, die Wandreibung bei kleinerem r als größer anzunehmen, weil die Höhe zunimmt, denn für die Reibung ist nicht die Höhe, sondern die Größe der Wandfläche, an der sie sich aufwärts bewegt, ausschlaggebend. Da nun diese immer die gleiche bleibt, welchen Wert r auch annimmt, so müßte die „Reibung" auch immer denselben Wert haben. Wenn also die Zugenergie, wie klein sie auch sein möge, stets denselben Energiebetrag überwinden kann, so muß die Reibung entweder gar keinen Einfluß auf sie haben, was schwer zu verstehen ist, oder es ist gar keine Wandreibung vorhanden, was mit den hier vertretenen Anschauungen über Kapillarität übereinstimmt. Es kann jedenfalls auch bei dieser Betrachtung kein Grund zu der Annahme gefunden werden, daß eine Wandreibung besteht, geschweige denn, daß durch sie die Höhe des K.A. bestimmt wird. — In gewissem Sinne kann auch das Verhalten der inneren Reibung der Flüssigkeit für den mangelnden

Einfluß der Reibung ganz allgemein auf die Steighöhe herangezogen werden, denn die Zähigkeit wird bekanntlich geringer, wenn die Temperatur der Flüssigkeit sich erhöht, die Steighöhe nimmt nun aber keineswegs infolge dieser verringerten Reibung zu, sondern sie nimmt sogar ab, und zwar weil die Oberflächenspannung sinkt. Wäre eine Wandreibung vorhanden, so müßte auch diese abnehmen, aber es sind keine entsprechenden Wirkungen wahrzunehmen.

Wir haben gesehen, daß es nicht zulässig ist, die nur für E-Kapillaren geltenden Ergebnisse Decharmes auf den Boden anzuwenden, einerseits, weil sich im Boden der Abstand von der Oberfläche sowie die Breite des Horizontalquerschnitts durch Bremswirkung bemerkbar machen können, anderseits weil die Untersuchungen Decharmes in Hinblick auf die hier nötigen Erfordernisse nicht zu Ende geführt sind. Es treten jedenfalls im Boden Herabminderungen der Aufstiegsgeschwindigkeit ein, die mit einer Reibung der Flüssigkeit an der Wand nichts zu tun haben, Erscheinungen, die natürlich nicht nur im Großen, sondern ebenso in den zahllosen Einzelteilen, in jedem Bodenkrümel eintreten können.

Aber nicht nur Herabsetzungen, sondern auch Heraufsetzungen der Geschwindigkeit des Aufstiegs, die gänzlich unabhängig von der Größe der Durchmesser sind, treten im Boden auf. Bekanntlich ist die Steiggeschwindigkeit von der mit der Konzentration zunehmenden Zähigkeit der Lösung abhängig; jedoch in dem Augenblick, wo die Lösung infolge von Verdunstung anfängt, Salzkristalle auszuscheiden, wächst die Steiggeschwindigkeit, weil sich das Kapillarsystem durch die Kristallausscheidung vergrößert, also anfängt auszublühen. Meistens nimmt nun damit auch die Verdunstungsgeschwindigkeit zu, was wiederum vermehrte Kristallausscheidung und weitere Vergrößerung des Kapillarsystems zur Folge hat. Hierbei kann die Anzahl der neu gebildeten G- und O-Kapillaren so stark ansteigen, daß die Zunahme der Flüssigkeitsbewegung direkt sichtbar wird. Wir sehen, daß auch hier die Verhältnisse sich im Verlaufe der Kapillarbewegung völlig umgestaltet haben, so daß die Reibung zunächst wenigstens völlig gegenstandslos nicht nur für die Geschwindigkeit, sondern auch für die Steighöhe wird, denn auch diese kann ja durch das Ausblühen bekanntlich stark zunehmen. Es zeigt sich so, daß die Steiggeschwindigkeit in „engen" Kapillaren sehr viel größer sein kann als in „weiten", daß es aber je nach den Umständen auch umgekehrt sein kann. Dies gilt sowohl für die oberhalb der Bodenoberfläche erscheinenden Effloreszenzen, wie für die im Boden sich bildenden Interfloreszenzen.

Niemals wird in Kapillaren, die dem Radius nach für den kapillaren Aufstieg ungenügend lang sind, die aufsteigende Flüssigkeit die aus den tatsächlichen Maßen sich ergebende Steighöhe überschreiten. Wenn aber die Reibung entscheidend für den Aufstieg wäre, so müßte z. B. in einer E-Kapillare von $r = 0{,}24$ mm (Decharme), in der die durchschnittliche Geschwindigkeit dem Radius nach 52 mm in der Sekunde beträgt, die Flüssigkeit zur oberen Kapillaröffnung herausspritzen, wenn die Länge des Rohres tatsächlich geringer als 52 mm wäre, also z. B. nur 26 mm betragen würde. Das geschieht aber bekanntlich keineswegs, vielmehr bleibt die Flüssigkeit mitten in ihrer erheblichen Geschwindigkeit dicht an der Öffnung dieser kurzen Kapillare augenblicklich still stehen. Es findet nicht einmal ein vorübergehendes Planwerden des Meniskus statt, was doch im Sinne der Oberflächenspannung wäre. Der Meniskus bleibt vielmehr sogleich in der nach unten durchgebogenen Form stehen, die er dann weiterhin inne hat. Die Wandreibung kann nicht die Ursache dieser plötzlichen Stockung sein, denn sie hat sich durch den Fortfall der abgeschnittenen halben Wandfläche auf die Hälfte vermindert, während die hochziehende Energie die gleiche geblieben ist. Steht eine Flüssigkeit auf diese Weise plötzlich still, ohne daß ein Hindernis erkennbar wird, so bewegt sie sich nicht auf gewöhnliche Weise strömend vorwärts, um dabei dem Hagen-Poiseuille'schen Gesetz zu gehorchen.

Machen wir uns von der Vorstellung des Reibungswiderstandes frei, so kommen wir zu folgender Anschauung: Jedes Flüssigkeitsteilchen bewegt sich nur dann von einer Stelle zur anderen, wenn das Prinzip der Erfüllung des kleinsten Raumes es fordert. Dann besteht also das „Ziel" des Teilchens keineswegs darin, das Rohr durch die Öffnung zu verlassen, um einem Strömungsdruck auszuweichen, sondern in der Einordnung in die von der Kapillarwandform und den darin orientierten Molekülen vorgeschriebenen Stellung. Diese Stellung teilt sich zunächst der benetzenden Flüssigkeitsschicht mit, die dann für die nächste Schicht die Kapillarwand bildet und so fort, in der Anordnung ähnlich einer an den Keim ankristallisierenden Schmelze. Darin, daß die eine Flüssigkeitsschicht zur Kapillarwand für die

folgende wird, ist nur eine Fortführung der oben (Abschnitt 5) erwähnten Annahme von Laplace zu sehen. Bevor die benetzenden Teilchen ihren Aufstieg noch nicht beendet haben, also ihre endgültige Ordnung noch nicht gefunden haben, solange haben auch die an ihnen aufsteigenden Teilchen noch nicht ihre endgültige Steighöhe und damit ihre Einordnung gefunden. Das starke „Hindernis" für die Weiterbewegung der kapillar aufsteigenden Flüssigkeit besteht daher darin, daß infolge der scharf umschlagenden Krümmung an der Kapillaröffnung der Aufstieg der benetzenden Schicht plötzlich aufhört; durch eine Weiterbewegung würde das Prinzip der Erfüllung des kleinsten Raumes verletzt werden. Damit enden auch die Aufstiege der an der Benetzungsschicht aufsteigenden Flüssigkeitsteilchen sogleich und aus demselben Grunde. Der Druck, der die Teilchen aufwärts trieb, lastet zwar weiter auf ihnen, aber da sie ihre Ordnung gefunden haben, so bestehen für sie keine Möglichkeit und kein Grund, sich weiter aufwärts zu bewegen. An E-Kapillaren ist nun dieser Vorgang, der ein Nacheinander in sich schließt, deshalb schwierig zu durchschauen, weil der K.A. in ihnen infolge der nicht merklich sich ändernden Meniskusform durchaus gleichförmig erscheint. In O- und G-Kapillaren jedoch stellt sich bei jeder Verkürzung und ebenso bei jeder Verlängerung der Kapillare eine andere Form der Flüssigkeitsoberfläche dar. Es zeigt sich in ihnen deutlich die sich der veränderten Wandform anpassende Anlagerung der Flüssigkeit, denn ihre Meniskusarme erhalten entsprechend andere Lagen, Längen und Querschnitte. Die Ausbildung der Meniskusformen kann hierbei z. B. durch Heben und Senken des Wasserspiegels so verlangsamt werden, daß man erkennt, wie die eine aus der anderen entsteht und sich die Flüssigkeitsschichten nacheinander aufeinander schieben. In ihnen ist daher die Verminderung der Aufstiegsgeschwindigkeit ohne weiteres zu erkennen als nichts anderes als die Folge von in verschiedener Höhe beendeter Aufstiege, deren Höhe durch die abnehmende Breite der sich aufeinanderlegenden Flüssigkeitsschichten gegeben sind.

In Fig. 5 ist oben ein Querschnitt einer Kapillarkrümmung zu sehen, darunter zweimal der gleiche Längsschnitt der Kapillarkrümmung. In *a* liegt der Wasserspiegel so tief, daß die Länge der Kapillare der Steighöhe überlegen ist; in *b* aber liegt er so hoch, daß die Kapillarlänge der Hauptkrümmung nicht genügt und das Wasser auch an den flachen Wänden kapillar aufwärts steigt.

Wie aus der Form des Meniskus der E-Kapillaren hervorgeht, erreichen die Flüssigkeitsschichten in ihm annähernd die gleiche Höhe. Der Meniskus ist am stärksten durchgebogen, wenn die Länge der Kapillare der durch den Radius gegebenen Steighöhe voll genügt; ist sie aber geringer, so ist die Meniskusform entsprechend abgeflacht; es erreichen dann auch die innersten Flüssigkeitsschichten fast die Höhe der Benetzungsschicht. In den Meniskusarmen dagegen erreichen die Flüssigkeitsschichten sehr verschieden große Steighöhen, sie sind daher mitunter außerordentlich gedehnt. Das bedeutet, daß die inneren Flüssigkeitsschichten eines Meniskusarmes sehr viel schlechtere Aufstiegsbedingungen haben als die äußeren. Alle Schichten sind zunächst abhängig von der Krümmung, der sie anliegen; denkt man sich diese gekrümmten Schichten von Moleküldicke, also alle gleichmäßig dick, so sind sie auch alle gleichmäßig stark gekrümmt (Fig. 6). Dagegen

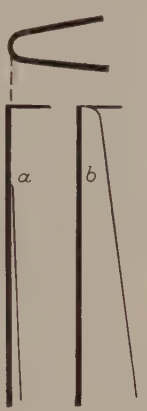


Fig. 5

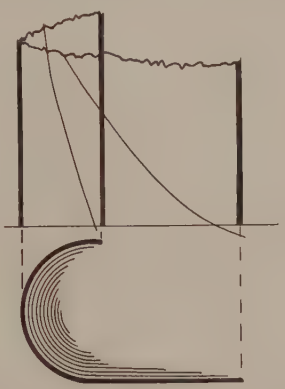


Fig. 6. Querschnitt durch eine mit Wasser gefüllte offene Kapillare, die einen hakenförmigen Querschnitt hat. Der Schnitt liegt nahe dem Wasserspiegel, aus dem das Wasser kapillar aufgestiegen ist.

sind sie nicht gleichmäßig breit oder anders ausgedrückt: die Anzahl der Bogengrade ist an der Benetzungsschicht am größten und nimmt nach innen mehr und mehr ab. Wir haben es hier wiederum mit dem gleichen Prinzip zu tun, daß die kapillar zwischen den parallelen Platten aufgestiegene Flüssigkeitsschicht an den Ecken abrundet und bei den schmalen Platten zum Absinken bringt, nämlich mit dem Prinzip der Anzahl der Kapillareinheiten. Die Länge der Randlinie, die diese Einheiten umfaßt, nimmt bei den inneren Schichten stetig ab. Die Schich-

ten müssen also schmaler und schmaler werden und damit nach innen zu eine immer geringere Steighöhe aufweisen. Ist die Anzahl der Bogengrade einer Wandkrümmung sehr gering, so werden die Meniskusarme sehr dünn und steil, d. h. die Unterschiede in den Steighöhen der Schichten werden groß. Für die Geschwindigkeit des K.A. ergibt sich daraus, daß die inneren Schichten der Meniskusarme nicht ebenso schnell aufsteigen wie die äußeren. Vielmehr müssen die inneren Schichten warten, bis die äußeren Schichten, die ja die neue Kapillarwand für sie bilden, eine bestimmte Höhe erreicht haben; erst dann können auch sie wieder höher steigen. Von Millimeter zu Millimeter des Aufstiegs muß die äußere Schicht einen längeren Weg zurücklegen, ehe sie wieder so weit ist, daß der anliegenden inneren Schicht der weitere Aufstieg ermöglicht ist. Die innere Schicht muß zunehmend länger warten, die Ausführung ihrer Bewegung wird also mehr und mehr verzögert, bis sie schließlich gar nicht mehr zustande kommt. Es muß sich also im Grunde um ruckartige, wenn auch sehr schnell aufeinanderfolgende Bewegungen handeln. Nun stützen sich offenbar nicht nur die inneren Schichten auf die äußeren und letzten Endes auf die Benetzungsschicht, sondern auch umgekehrt diese auf die inneren Schichten, so daß die Benetzungsschicht in der Mitte der Krümmung den höchsten Steighöhenpunkt des ganzen Systems erreicht. W. Bragg (57) sagt, sie klettern sozusagen eines auf die Schultern des anderen. Diese gegenseitige Stützung oder Überbrückung bringt es mit sich, daß auch die Benetzungsschicht warten muß, bis die inneren Schichten nachgekommen sind, ein Vorgang, der mit zunehmender Höhe immer stärker hervortreten muß. Dadurch, daß die innersten Schichten sehr bald ihren Aufstieg beendet haben, muß es verhältnismäßig sehr viel eher zu einer Herabminderung der Aufstiegsgeschwindigkeit kommen als in den E-Kapillaren, also im Durchschnitt langsamer aufwärtsgehen als in diesen; da der Aufstieg überdies in G-Kapillaren höher ist als in E-Kapillaren, so ist für den Gesamtaufstieg auch mit längeren Zeiten zu rechnen.

Spricht man daher von der Geschwindigkeit des K.A., so faßt man in dieser Bezeichnung nicht eine strömende Bewegung, sondern eine mehr oder weniger große Anzahl in verschiedenem Rhythmus erfolgender Molekülbewegungen zusammen. Der Eindruck von einer „Verringerung der Aufstiegsgeschwindigkeit" wird also nicht durch Reibung an der Kapillarwand, sondern durch die nacheinander erfolgenden Beendigungen der Aufstiege der einzelnen Flüssigkeitsschichten hervorgerufen. Denn gerade so wie eine Kapillarwand auch in ihrer einfachsten Form bereits ein System zahlreicher Kapillareinheiten ist, die sich untereinander beeinflussen und stützen, so ist auch die aufgestiegene Flüssigkeit ein System zahlreicher aufeinander angewiesener flüssiger Kapillarwände und -füllungen.

Schlußwort.

Die zusammenfassende Darstellung besonders wesentlicher Ergebnisse der an offenen, echten und gemischten Kapillaren gemachten Untersuchungen, die in dieser Abhandlung gegeben wurde, dürfte geeignet sein, die kapillaren Verhältnisse des Bodens exakter als bisher zu betrachten. Kapillarversuche an dispersem Material wird man zweckmäßig nicht mehr an Kugeln oder kugelähnlichem Material vornehmen, wenn man die Form in der Hand behalten möchte, sondern an Teilchen anderer Gestalt, wie z. B. Würfel, Stäbe, plane und schalige Scherben u. dgl. (25). Mit diesen letzteren kann man die Abhängigkeit der Meniskusarme von der besonderen Lage des Teilchens, die Wirkung der Teilchenabstände und alle Stadien der Überbrückungen der Flüssigkeitsoberflächen herstellen und beobachten. Man darf sich hierbei aber keineswegs von dem Gedanken leiten lassen, daß es sich hierbei nur um das Aufsteigen des Wassers aus dem Grundwasser handelt, vielmehr ist das Wasser bzw. die Bodenlösung, sofern ihre Ansammlung nicht nur auf einen schwer durchlässigen Untergrund zurückzuführen ist, überall im Boden, gleichgültig ob beweglich oder unbeweglich als Kapillarwasser anzusehen, das überall den Kapillargesetzen unterworfen ist.

13. Zusammenfassung.

Die genaue Beobachtung der Kapillarvorgänge an Böden und ihren Teilchen ist infolge der Gedrungenheit der Formen und damit auch der Kapillarsysteme nicht möglich. Es ist aber gerade die Stärke und der Sinn der einzelnen Krümmung sowie der Abstand der Bodenteilchen voneinander bestimmend für die Verschiedenheit der Kapillarerscheinungen. Die Wirkung der einzelnen Krümmung und des einzelnen Abstandes wird im Boden überdeckt oder entzieht sich infolge ihrer geringen Größe der Beobachtung. Man bezieht sich oft auf das Verhalten von künstlichen Kapillaren mit kreisrundem Quer-

schnitt, sog. echte (E)-Kapillaren, diese geben jedoch stets extreme Werte, was besonders in der Bodenkunde nicht beachtet wird.

Dagegen vermitteln im Querschnitt offene und geschlossene Kapillaren, die zugleich mehrere Krümmungen von verschiedener Stärke, verschiedener Anzahl Bogengrade und verschiedenem Sinn aufweisen, sog. O- und G-Kapillaren, weitreichende Aufschlüsse, weil sie das Wesen des Meniskus und der Meniskusarme, der Steighöhe und der Steiggeschwindigkeit erkennen lassen.

So hat sich ergeben, daß für das Zustandekommen des kapillaren Aufstiegs das Vorhandensein eines nach unten durchgebogenen Meniskus an sich ohne Bedeutung ist. Sein Vorhandensein sagt lediglich, daß die Meniskusarme in ihm zu einer gemeinsamen Oberfläche vereinigt sind.

Daraus folgt, daß die kapillaren Dimensionen an einer benetzbaren Wand sowohl bei positivem wie bei negativem Krümmungssinn stets gegeben sind, auch dann, wenn kein Meniskus vorhanden ist.

Die Steighöhe ist in G-Kapillaren stets höher als in E-Kapillaren, gleichgültig, ob man zum Vergleich gleichen Querschnittsumfang oder -inhalt zugrunde legt. — Einen wichtigen Anteil am kapillaren Aufstieg haben die verschiedenen Füllungsgrade der Meniskusarme, weil sie das Kapillarwasser an die noch unbenetzten Kapillarwände bzw. Bodenteilchen heranbringen. — Schlechte Benetzung tritt in der Regel an Stellen ein, an denen auf die positiven Krümmungen unvermittelt negative Krümmungen folgen. — Dieser plötzliche Umschlag des Krümmungssinnes ist auch die Ursache der zahllosen Stockungen der Kapillarbewegungen im Boden. Nur dadurch, daß die Meniskusarme durch ihr Anschwellen noch unbenetzte Teilchen berühren und dabei das Kapillarsystem vergrößern, ist überhaupt eine länger fortschreitende Kapillarbewegung im Boden wie in anderen dispersen Systemen möglich. — Das hygroskopische Wasser ist eine Form des Kapillarwassers, weil sich alle festen Oberflächen als Kapillarsysteme betrachten lassen.

Das Gesetz der schmalen parallelen Platten hat erst gezeigt, daß die Abstände, die zum kapillaren Aufstieg zwischen dispersen Teilchen nötig sind, wesentlich kleiner sind, als man auf Grund des Gesetzes der breiten parallelen Platten annahm. Das neue Gesetz hebt außerdem die Wichtigkeit des Prinzips der Anzahl der Kapillareinheiten hervor, so daß die Höhe des kapillaren Aufstiegs von der Breite des Querschnitts der Bodenmassen abhängig ist.

Die Annahme des Vorhandenseins einer Reibung des aufsteigenden Wassers an den Kapillarwänden ist nicht begründet und beruht zum Teil auf Auswertung unvollständiger oder unrichtig angestellter Untersuchungen. Das Hagen-Poiseuille'sche Gesetz kann nicht auf die Geschwindigkeit des kapillaren Aufstiegs angewendet werden, weil die Kapillarflüssigkeit sich nicht im Sinne dieses Gesetzes bewegt. Die „Geschwindigkeit" ist durch die in verschiedener Höhe erfolgende Beendigung der Aufstiege der sich aneinander hochschiebenden Flüssigkeitsschichten gegeben. Die Benetzungsschicht wird zur Kapillarwand für die nächste nach innen anliegende Flüssigkeitsschicht, und so wird jede Flüssigkeitsoberfläche zur Kapillarwand für weitere Flüssigkeit. Breite und Steighöhe dieser Schichten nehmen mit dem Abstand von der festen Kapillarwand ständig ab, weil das Prinzip der Anzahl der Kapillareinheiten im Verein mit dem Gesetz der schmalen parallelen Platten die Steighöhen der kapillaren Flüssigkeitsschichten bestimmt. Jede dieser Schichten kann sich erst dann weiter aufwärts bewegen, wenn die Schicht, der sie anliegt, einen entsprechend großen Fortschritt in Höhe und Breite gemacht hat. Diese beiden Faktoren verlieren ständig an Ausmaß, weil eine Kapillareinheit nach der anderen ihre größte Höhe erreicht und damit ausscheidet. Man muß daher annehmen, daß die einzelnen Kapillarbewegungen gleich schnell erfolgen, daß dagegen der Zeitpunkt, an dem sie vor sich gehen, zunehmend später eintritt.

Schrifttum.

1. P. Vageler, Der Kationen- und Wasserhaushalt des Mineralbodens (Berlin 1932).
2. W. Laatsch, Dynamik der deutschen Acker- und Waldböden (Dresden und Leipzig 1938).
3. F. Zunker, s. E. Blanck, Handbuch der Bodenlehre, Bd. 6 (Berlin 1930).
4. H. Schmidt, Die Kapillaranalyse, s. R. E. Liesegang, Kolloidchemische Technologie, 2. Aufl., (Dresden und Leipzig 1932), S. 191.
5. R. Kremann, Handbuch der allgemeinen Chemie Bd. 5 (Leipzig 1928).
6. K. Schultze, Kapillarität, s. Abderhalden, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. III A II (Berlin 1928), 1463.
7. H. Moser, Verbandstoffe, s. R. E. Liesegang, Lichtwitz und Spiro, Medizinische Kolloidlehre (Dresden und Leipzig 1934), 917.
8. F. Sekera, Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde **26**, 57 (1932).
9. Vageler und Alten, Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A **21**, 330 (1931).
10. W. G. Rotmistroff, Das Wesen der Dürre (Dresden und Leipzig 1926), 23.

11. K. Schultze, Kolloid-Z. **35**, 76 (1924).
12. — Kolloid-Z. **36**, 65 (1925).
13. — Kolloid-Z. **37**, 10 (1925).
14. — Kolloid-Z. **38**, 232 (1926).
15. — Kolloid-Z. **39**, 362 (1926).
16. — Kolloid-Z. **40**, 12 (1926).
17. — Kolloid-Z. **41**, 6 (1927).
18. — Kolloid-Z. **42**, 3 (1927).
19. — Kolloid-Z. **44**, 120 (1928).
20. — Kolloid-Z. **47**, 310 (1928).
21. — Kolloid-Z. **48**, 15 (1929).
22. — Kolloid-Z. **49**, 265 (1929).
23. — Kolloid-Z. **50**, 106 (1930).
24. — Kolloid-Z. **51**, 299 (1930).
25. — Kolloid-Z. **55**, 9 (1931).
26. — Kolloid-Z. **57**, 277 (1931).
27. — Kolloid-Z. **60**, 132 (1932).
28. — Kolloid-Z. **62**, 294 (1933).
29. — Kolloid-Beih. **41**, 365 (1935).
30. — Kolloid-Beih. **44**, 1 (1936); Das Ausblühen der Salze (Dresden und Leipzig 1936).
31. — Arch. Hyg. Bakteriol. **100**, 121 (1928).
32. — Arch. Hyg. Bakteriol. **111**, 57 (1933).
33. — Arch. Hyg. Bakteriol. **108**, 198 (1932).
34. — Melliands Textilber. **1932**, Nr. 10.
35. E. A. Mitscherlich, Landwirtsch. Jb. **30**, 402 (1901).
36. A. Neugebohrn, Der Kulturtechniker **30**, 230 (1927).
37. Kruyt und de Kadt, Kolloid-Beih. **32**, 259 (1931).
38. H. S. Taylor und G. Kistiakowsky, Z. physik. Chem. **125**, 341 (1927).
39. F. Bach, Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde **11 (56)**, 283 (1938).
40. Polanyi und Mitarbeiter, Z. physik. Chem. **132**, 321, 371, 384 (1928).
41. V. Kohlschütter und Neuenschwander, Z. Elektrochem. **29**, 247 (1923).
42. H. Gradmann, Jb. Bot. **69**, 1 (1928); **70**, 678 (1929).
43. H. Kuron, Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A **21**, 271 (1931).
44. A. v. Buzágh, Kolloid-Z. **52**, 46 (1930).
45. H. Werner, Kolloid-Z. **50**, 247 (1930).
46. P. Ehrenberg und K. Schultze, Kolloid-Z. **15**, 183 (1914).
47. J. Vesque, Ann. agronom. **11** (1885).
48. A. F. Lebedeff, Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde Abt. A **10**, 1 (1927/28).
49. N. Sata und K. Kurano, Kolloid-Z. **65**, 191 (1933).
50. W. Kubiena, Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde **2 (47)**, 7 (1936/37).
51. P. Ehrenberg, Bodenkolloide (Dresden 1915), 227.
52. H. Devaux, Kolloid-Z. **58**, 266 (1932); A. Pokkels, Kolloid-Z. **62**, 1 (1933).
53. Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **29**, 321 (1921).
54. O. Bartsch, Kolloid-Z. **38**, 321 (1926).
55. C. Decharme, Ann. Chim. Phys. **1873** II, 415, 564; **1874** I, 200.
56. v. Klenze, Landwirtsch. Jb. **1877**, 96.
57. W. Bragg, Was ist Materie? (Leipzig 1931), 90.
58. W. H. Green und G. A. Ampt, J. agric. Sci. **1911**, 1; **1912**, 1.
59. Bell und Cameron, J. physic. Chem. **10**, 658 (1906).
60. G. W. Robinson, Die Böden, 3. Aufl. (Berlin 1939), 246.
61. D. Radulescu und S. Tilenschi, Z. physik. Chem. Abt. A **179**, 210 (1937).
62. R. Lucas, Kolloid-Z. **21**, 105, 192 (1917); **23**, 15 (1918).

Aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Sofia, Bulgarien.

Über die Flüchtigkeit der kleinen Teilchen von Salzkristallen mit und ohne polymorpher Umwandlung.

Von N. Kolarow (Sofia, Bulgarien).[1]) (Eingegangen am 5. Februar 1940)

In letzter Zeit konnte Balarew[2]) mittels zwei verschiedener Erhitzungsmethoden beweisen, daß beim Zerreiben eines gegebenen Kristallsystems gewisse Dimensionen der Kristallpulverteilchen existieren, in welchen die Dampfspannung ein Minimum hat. Bei der ersten Methode wird das Pulver in einer Platinschale erhitzt, und der Verlust wird durch Abwägen direkt bestimmt, nach der zweiten Methode werden zwei Proben aus ungleich zerriebenen Pulvern an zwei Orten in den elektrischen Ofen gestellt, und nach gewisser Zeit werden die Plätze gewechselt.

Die von Balarew untersuchten Salzkristalle zeigten keine polymorphe Umwandlung zwischen Zimmertemperatur und der Temperatur des meßbaren Verdampfens, mit Ausnahme von K_2SO_4, welches er nur nach der ersten Erhitzungsweise verarbeitete.

Es war von Interesse festzustellen, ob bei den Kristallsystemen, welche eine polymorphe Umwandlung unterhalb der Temperatur des meßbaren Verdampfens erleiden und nach der zweiten Methode verarbeitet wurden, das Verhältnis Dampfspannung · Korngröße auch durch ein Minimum geht.

Dabei war von vornherein zu erwarten, daß wegen der besseren gegenseitigen Orientierung der Elementarkriställchen bei der neuen polymorphen Form infolge mehrmaligen Durchgehens durch

[1]) Deutsch bearbeitet von H. Kauffmann (Leipzig).

[2]) D. Balarew, Mh. f. Chem. **70**, 318 (1937) bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien Abt. IIb **146**, 318 (1937). Atti del X Congresso Internazionale di Chimica — Roma, vol. II, 103 (1938).

den Umwandlungspunkt und auch wegen der größeren Reaktionsfähigkeit der Stoffe bei diesem Punkt[3]) jene Teilchengrößen, bei welchen die Dampfspannung ein Minimum hat, verschwinden werden. Damit muß auch das Minimum selbst verschwinden.

Um diese Frage zu klären, wurde das Verhalten der Salze RbCl, RbBr, Rb_2SO_4 und Cs_2SO_4 beobachtet. Die zwei ersten Salze zeigen nach den Literaturangaben keine polymorphe Umwandlung zwischen gewöhnlicher Temperatur und Schmelztemperatur, während die zwei folgenden polymorphe Umwandlung erleiden, und zwar Rb_2SO_4 beim Umwandlungspunkt 649° und Cs_2SO_4 bei 660°.

Unterhalb der Umwandlungspunkte dieser zwei Salze ist die rhombische die stabile Form und über ihnen die hexagonale.

Die obengenannten Ausgangssalze (Merck-Darmstadt) wurden dreimal umkristallisiert und um sie praktisch von innerlich eingeschlossenem Wasser zu befreien, je 48 Stunden erhitzt, RbCl auf 350° (Fig. 1), RbBr auf 400° (Fig. 2), Rb_2SO_4 auf 680° (Fig. 3) und Cs_2SO_4 auf 500° (Fig. 4) durch mehrmaliges Erhöhen der Temperatur.

Dieses praktische Befreien von dem innerlich eingeschlossenen Wasser drückt sich im horizontalen Teil der Kurven der ziemlich hocherhitzten Pulver aus, wie aus den Figuren hervorgeht.

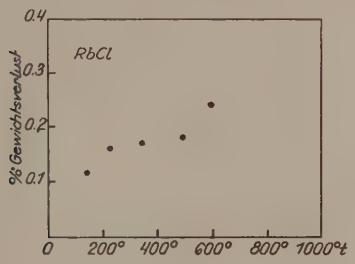


Fig. 1

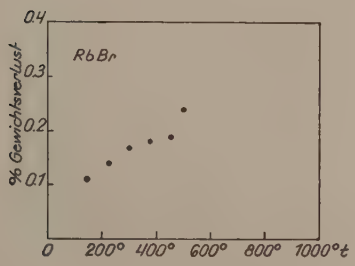


Fig. 2

[3]) D. Balarew, Kolloid-Z. 88, 161 (1939).

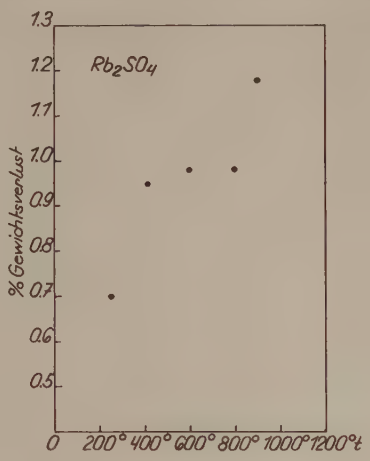


Fig. 3

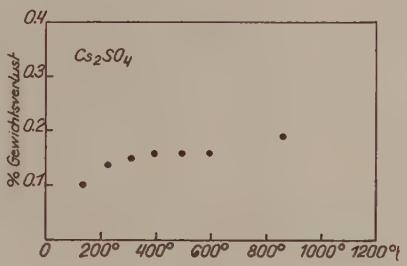


Fig. 4

Eine bestimmte Menge (1 g) dieser erhitzten Salze wurde verschieden lange im Achatmörser zerrieben. Aus diesen verschieden lange zerriebenen Pulvern wurden einzelne Proben von ungefähr 0,1 g entnommen und in gleich großen Pt-Tiegeln nach der zweiten Methode von Balarew auf eine Temperatur erhitzt, die 100—200° unter dem Schmelzpunkt des entnommenen Kristallsystems lag.

Die Tiegel wechselten in dem elektrischen Ofen noch dreimal nach dem Einbringen ihre Plätze. Jede Erhitzungsperiode dauerte wie folgt: bei Rb_2SO_4 22 oder 44 Stunden, bei Cs_2SO_4 44 Stunden und bei RbCl und RbBr 22 Stunden. Auf diese Weise wurde jeder Tiegel eine gleiche Zeit lang zweimal erhitzt bei den Bedingungen — Temperatur und Luftzug — der einen Stelle und zweimal — Temperatur und Luftzug — der anderen Stelle.

Auf den Fig. 5, 6, 7 und 8 sind die Ergebnisse der ausgeführten Versuche graphisch dargestellt. Auf der Abszisse ist willkürlich die mittlere Größe der Teilchen der zerriebenen Pulver und auf der

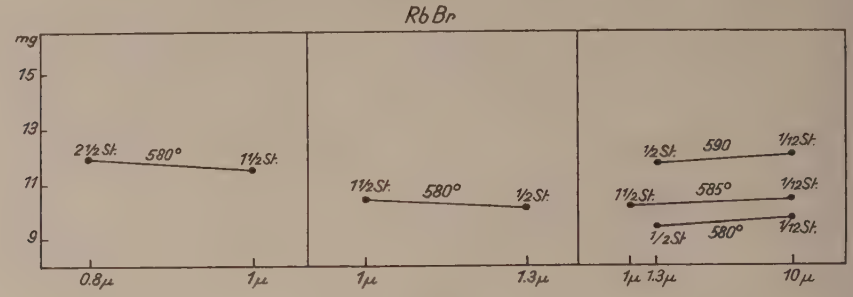


Fig. 5

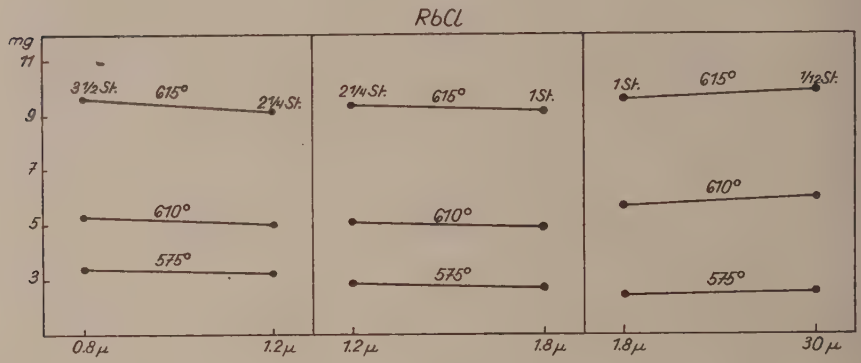


Fig. 6

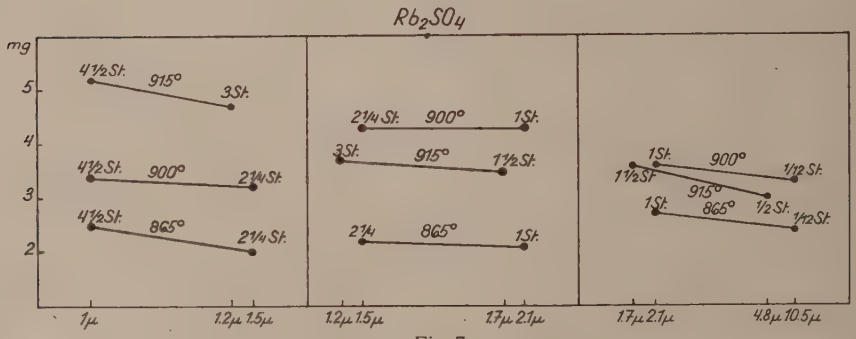


Fig. 7

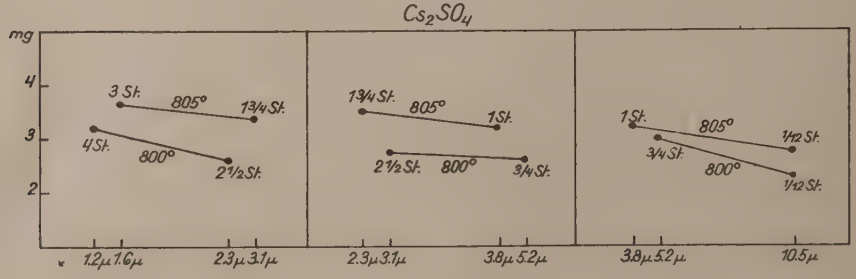


Fig. 8

Ordinate die verdampfte Gesamtmenge der vier Erhitzungsperioden des Salzes aufgetragen, welche ein Maß der Dampfspannung des zerriebenen Salzes darstellt.

Es ist zu sehen, daß für RbCl und RbBr, d. h. für die Salzkristalle, welche bis zur Temperatur des meßbaren Verdampfens keine polymorphe Umwandlung zeigen, Grenzen der Teilchengrößen existieren, innerhalb deren beim Zerreiben die Dampfspannung fällt, d. h. ein Minimum erreicht wird. Bei Rb_2SO_4 und Cs_2SO_4, welche eine polymorphe Umwandlung erleiden, fehlen solche Grenzen.

Die mittleren Dimensionen der Teilchen der ungleich zerriebenen Kristallpulver wurden mikroskopisch aus der Anzahl der ungleich großen Partikeln bestimmt.

Der Gang der Kurven könnte im Zusammenhang damit stehen, daß das System Kristall · Dampf bei gegebener Temperatur nicht im Gleichgewicht steht. In dieser Richtung wurden nach einer von Balarew angegebenen Methode Versuche unternommen, um festzustellen, ob das System Kristall · Dampf sich in jedem Moment bei gegebener Temperatur im Gleichgewicht befindet.

Von den am kürzesten zerriebenen Kristallen — RbCl, RbBr, Rb_2SO_4 und Cs_2SO_4 — wurden in einem Pt-Tiegel 0,1 g Substanz und in einem anderen Pt-Tiegel 0,3 g abgewogen. Wenn das System Kristall · Dampf nicht im Gleichgewicht stehen würde, weil die äußere Oberfläche bei 0,3 g Substanz dreimal so groß ist wie bei 0,1 g, müßte selbstverständlich die verdampfte Salzmenge dreimal so groß sein wie bei 0,1 g.

Die ausgeführten Versuche zeigten aber, daß bei allen vier Kristallsystemen dieses Verhältnis nicht zu finden ist und die verdampften Mengen fast gleich sind. Es zeigt sich also, daß in jedem Moment das System Kristall · Dampf bei gegebener Temperatur sich im Gleichgewicht befindet.

Es ist aber wenig wahrscheinlich, daß das Kristallsystem im Gleichgewicht mit seinen Dämpfen steht, die den ganzen Raum des elektrischen Ofens ausfüllen. Es ist vielmehr anzunehmen, daß das Pulver nur mit denjenigen Dämpfen im Gleichgewicht steht, die sich unmittelbar über ihm im Pt-Tiegel befinden oder höchstens mit den Dämpfen, welche den Raum im Pt-Tiegel erfüllen und die als schwerer als die Luft langsam in den Raum des elektrischen Ofens hineindiffundieren.

Nun wurden weitere mikroskopische Untersuchungen über den Habitus der schon erhitzten Kristallpulver durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß erhitzte, beliebig zerriebene Pulver von Rb_2SO_4 und Cs_2SO_4 (also Kristallsysteme mit polymorpher Umwandlung) Massen darstellen, die aus einzelnen Blöcken ungleicher Größe (30—40 μ usw.) bestehen, glatte Wände haben und keine kleinen Teilchen in den Blöcken aufweisen. Diese Blöcke zerfallen bei leichtem Drücken auf das Objektglas nicht in kleine Teilchen.

Dagegen ergeben die erhitzten Pulver von RbCl und RbBr beim Erhitzen auch zusammengebackte Massen, worin wohl einzelne Blöcke (30—40 μ usw.) bemerkbar sind; aber diese Blöcke haben keine glatten Wände, und in ihnen sind kleinere Teilchen zu bemerken. Beim leichten Drücken auf das Objektglas geben die aus RbCl und RbBr gewonnenen Massen kleine Teilchen, d. h. die einzelnen Blöcke zerfallen in kleinere Teile, welche fast die Dimensionen der Teilchen der ursprünglichen zerriebenen Pulver haben.

Die letzte Tatsache stützt die Annahme von Balarew, daß in den ohne polymorphe Umwandlung zusammengebackten Kristallmassen die einzelnen Teilchen ihre Größe und ihr Verhalten beibehalten.

Dieselbe Tatsache zeigt, daß in der zusammengebackten Kristallmasse eines zerriebenen Kristallpulvers, in welchem eine polymorphe Umwandlung stattgefunden hat, bei mehrmaligem Erhitzen das Kristallteilchen „beinahe" verschwindet und man Makrokristalle mit untereinander richtig orientierten Elementarkriställchen erhält.

Wenn aber dieses Verschwinden schon bei den anfänglichen Erhitzungen stattgefunden hätte, so sollte bei zu langem Zerreiben (4 und $4^1/_2$ Stunden für Rb_2SO_4 und Cs_2SO_4) die verdampfte Salzmenge nicht wachsen. Die Versuche zeigten aber, daß die verdampfte Salzmenge bei diesem zu langem Zerreiben stark zu wachsen anfängt, was zu der Annahme führt, daß anfangs bei der Erhitzung die einzelnen Teilchen ihre Größe und ihr Verhalten beibehalten und erst bei wiederholtem Erhitzen fast verschwinden.

Tatsächlich ist aus den Ergebnissen, welche auf der Tabelle I angegeben sind, für die einzelnen Verdampfperioden bei viermaliger Erhitzung von Rb_2SO_4 und Cs_2SO_4 zu ersehen, daß bei den ersten zwei Erhitzungen große Unterschiede in den verdampften Salzmengen vorhanden sind, während in den letzten beiden diese fast verschwinden.

Diese Tatsache erklärt, warum bei einmaligem Erhitzen von K_2SO_4, welches eine polymorphe Umwandlung unterhalb der Temperatur seines meßbaren Verdampfens erleidet, Balarew Grenzen der Dimensionen von Kristallpulverteilchen

Tabelle I.

Salzpulver aus	Dauer des Zerreibens in Stunden	Verdampfte Salzmenge ausgedrückt in mg von I. und II. Erhitzung	III. und IV. Erhitzung
Rb_2SO_4	4	1,6	0,9
	2	1,2	0,8
	Differenz	0,4	0,1
Rb_2SO_4	4½	2,0	1,4
	2¼	1,8	1,4
	Differenz	0,2	0,0
Rb_2SO_4	4½	3,0	2,2
	3	2,6	2,1
	Differenz	0,4	0,1
Cs_2SO_4	4	1,5	1,3
	2½	1,2	1,2
	Differenz	0,3	0,1
Cs_2SO_4	4½	2,0	1,9
	3	1,7	1,8
	Differenz	0,3	0,1

Tabelle II.

RbCl	3½	1,7	1,7
	2¼	1,6	1,6
	Differenz	0,1	0,1
RbCl	3½	4,8	4,9
	2¼	4,6	4,7
	Differenz	0,2	0,2
RbCl	3½	2,7	2,6
	2¼	2,5	2,5
	Differenz	0,2	0,1
RbBr	2½	6,1	5,9
	1½	5,9	5,7
	Differenz	0,2	0,2

findet, innerhalb deren die Dampfspannung ein Minimum aufweist.

Aus den in der Tabelle II angegebenen Ergebnissen ist ersichtlich, daß die Differenz zwischen den verdampften Salzmengen der I. und II. Erhitzung der verschieden lang zerriebenen Kristallpulver vom RbCl und RbBr praktisch gleich ist der Differenz der III. und IV. Erhitzung. Es wurde also auch durch diese Ergebnisse die oben gemachte Annahme bestätigt, daß sich die Teilchengrößen in den zusammengebackenen Salzkristallpulvern, die keine polymorphe Umwandlung erleiden, bewahren.

Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, daß der Gang der Kurve Dampfspannung - Korngröße für RbCl und RbBr, welche bis zum Schmelzpunkt keine polymorphe Umwandlung erleiden, verschieden ist vom Verhalten von Rb_2SO_4 und Cs_2SO_4, welche eine polymorphe Umwandlung erleiden.

Beim ersten Fall hat die Kurve ein Minimum, beim zweiten Fall dagegen nicht.

Es wurde also gezeigt, daß die von Balarew und von mir gebrachte Methodik des Feststellens des Minimums in der Kurve Dampfspannung - Korngröße bis zu einwandfreien Ergebnissen führte, und daß der allgemeine Gedanke Balarew's, daß der disperse Bau der festen Systeme thermodynamische Grundlagen hat, richtig ist.

* * *

Es sei mir noch gestattet, Herrn Prof. D. Balarew an dieser Stelle für sein Interesse bei der Durchführung der vorliegenden Arbeit meinen Dank auszusprechen.

Über orientierte Aufwachsungen von Somatoiden.

Von J. Willems (Krefeld). (Eingegangen am 11. Januar 1940)

In einer vor einiger Zeit erschienenen Mitteilung (1) wurde über orientierte Aufwachsungen des p, p'-Dioxydiphenyls auf Kalzit und Natriumnitrat berichtet. Bei den a. a. O. beschriebenen Versuchen orientierten sich auf der Kristallunterlage Kleinkörper des p, p'-Dioxydiphenyls, deren äußere Formen kristallographisch nicht beschreibbar sind. Eine nähere Prüfung dieser Formen ergab, daß diese als „somatoide Bildungen" angesprochen werden müssen.

I.

Der Begriff der „Somatoide" wurde von V. Kohlschütter für natürlich geformte, individuell begrenzte Kleinkörper im Gebiet mikroskopischer Sichtbarkeit geprägt, die vollkommen regelmäßig gestaltet sind, deren äußere Form sich aber der kristallographischen Beschreibungsweise entzieht.

Das Somatoidproblem ist erst in neuerer Zeit durch K. Huber (2) und V. Kohlschütter (3) zusammenfassend dargestellt worden, so daß es hier genügen dürfte, die im vorliegenden Zusammenhang wichtigsten Züge dieses Problems in kurzer Form in Erinnerung zu bringen.

K. Huber umschreibt den Begriff der Somatoide a. a. O. wie folgt:

„Somatoide sind abgegrenzte Körper. Ihr Gerüst besteht fast ausnahmslos aus kristalliner Substanz, die jedoch infolge der besonderen Bildungsbedingungen weder zu einer vollkommen ebenflächigen Umgrenzung zu führen vermag, noch, wenigstens in vielen Fällen, über größere Bezirke eine einheitliche Orientierung beibehält; dennoch ist die äußere Gestalt der Somatoide und ihr Bau durchaus gesetzmäßig und für sie charakteristisch."

Bezeichnend für das somatoide Bildungsprinzip ist das Auftreten einer begrenzten Anzahl charakteristischer Formtypen, von denen manche immer wieder bei den chemisch und kristallchemisch verschiedenartigsten Substanzen zu beobachten sind. Die unter gleichen Bedingungen gebildeten Individuen der gleichen Substanz treten gewöhnlich in auffällig gleicher Größe und Form auf. Als Beispiele für die Formtypen seien namentlich die Wetzsteinform, ferner kugelige, linsen- bis kissenförmige und spindelartige Gebilde erwähnt. Formen der gleichen Substanz zeigen eine empfindliche Wandelbarkeit bei Änderung der Bildungsbedingungen, wie Konzentration, Übersättigung, Temperatur und Lösungsgenossen. Erwähnt sei noch, daß die Somatoide als Einheiten zu charakteristischen Aggregaten zusammentreten können.

Nach alledem sind die Somatoide wahrscheinlich den kolloiden Mizellen an die Seite zu stellen. Die Frage, ob die Somatoide als Modelle für die Mizellen gelten können, wurde von V. Kohlschütter (4) schon in dessen erster Arbeit auf diesem Gebiet erörtert.

Der Bildungsmechanismus der Somatoide beruht fast immer auf einer Wechselwirkung zwischen kristallinen Richtkräften einerseits und Oberflächenkräften anderseits. Träger dieser Kräfte können verschiedene Stoffarten oder aber auch verschiedene Zustandsformen derselben Stoffart sein. Kolloide Substanzen spielen als „Formungsstoffe" dabei eine Hauptrolle.

II.

In Fig. 1—4 sind einige auf Kalzit aufgewachsene, besonders charakteristische Bildungsformen des p, p'-Dioxydiphenyls wiedergegeben.

Fig. 1. Vergr. 310 ×

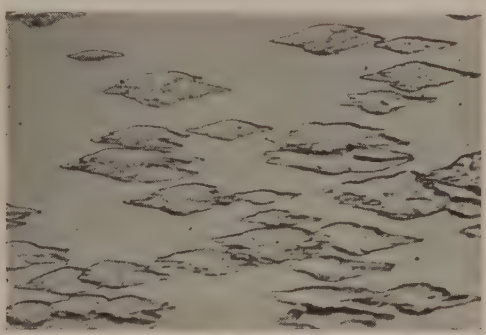


Fig. 2. Vergr. 310 ×

Fig. 3. Vergr. 310 ×

Fig. 4. Vergr. 540 ×

Sämtliche Formen sind aus dem gleichen, von der Firma Schuchardt bezogenen Präparat des p, p'-Dioxydiphenyls mit dem Schmelzpunkt 273° gewonnen. Ein Präparat des gleichen Schmelzpunktes und der gleichen Herkunft benutzte Mieleitner (5) für die kristallographische Untersuchung des p, p'-Dioxydiphenyls. Bei dieser Untersuchung schied sich die Verbindung aus fast allen organischen Lösungsmitteln als scheinbar amorphes Pulver ab. Nur einmal erhielt Mieleitner aus Äther-Alkohol rhombisch bipyramidale Kristalle (D_{2h}), die vorherrschend aus *c* mit *o* bestanden.

Die Verwachsungen wurden bei den vorliegenden Versuchen so erzeugt, daß ein Tropfen der Lösung der Substanz auf eine frische Spaltfläche des Kalzits aufgebracht und dann das Lösungsmittel verdunstet wurde. Es gelang in keinem Fall, einen kristallinen Niederschlag zu erhalten.

Als Lösungsmittel wurde bei den in Fig. 1 und 2 wiedergegebenen Versuchen Methanol verwendet, und zwar unterschieden sich die Bildungsbedingungen hier nur dadurch, daß im Falle der Fig. 1 eine konzentriertere Lösung als im Falle der Fig. 2 benutzt wurde. Bei dem Versuch der Fig. 3 diente Amylazetat als Lösungsmittel. Die Form der Fig. 4 wurde aus einer wasserhaltigen Mischung von Methanol und den Azetaten des Methyl-, Äthyl- und Isopropylalkohols erhalten.

Hinsichtlich der Orientierung der Kleinkörper in den Abbildungen ist zu bemerken, daß die größere Achse des Rhombus von p (100) des Kalzits parallel der längeren Kante der Abbildungen verläuft.

Die Abbildungen lassen die für isolierte Somatoide charakteristischen Züge gut erkennen.

Bei den orientiert verwachsenen Kleinkörpern fällt zunächst das für somatoide Formen charakteristische Fehlen ebenflächiger Umgrenzungen auf. Bemerkenswert ist weiterhin die weitgehende Gleichförmigkeit der Individuen in Größe und Form. Dabei ist noch zu berücksichtigen, daß bei der orientierten Aufwachsung die Keimbildung für die einzelnen Individuen nicht vollkommen gleichzeitig einsetzt. Infolgedessen schwankt die durch das Verdunsten des Lösungsmitteltropfens nach oben begrenzte Entwicklungsdauer der einzelnen Individuen innerhalb gewisser Grenzen und bedingt dadurch auch deren Entwicklungsgrad. Gleichzeitig entstehende Individuen stimmen in Größe und Gestalt vollkommen überein.

Zu den einzelnen Formen ist noch folgendes zu bemerken:

Fig. 1 zeigt eine typische Spindelform.

Die durch Abwandlung dieser Form erhaltene Form der Fig. 2 besitzt große Ähnlichkeit mit Somatoiden des Kalziumkarbonats, die von V. Kohlschütter (6) unter der Bezeichnung „a-Formen" beschrieben wurden.

Bei der Form der Fig. 3 handelt es sich, wie deren Verhalten zwischen gekreuzten Nikols zeigt, um eine dendritische Abwandlungsform.

Fig. 4 zeigt eine charakteristische Halbform.

III.

Für den Bildungsmechanismus der aufgewachsenen Somatoide des p, p'-Dioxydiphenyls gibt bereits deren Orientierung auf der Kristallunterlage einen Fingerzeig.

Eine derartige Orientierung ist bei Kristallen nach Royer (7) an die geometrische Voraussetzung geknüpft, daß im Trägerkristall und im aufwachsenden Kristall Netzebenen existieren, die eine möglichst weitgehende Übereinstimmung der Gittermaschen in Form und Kantenlänge besitzen[1]).

Eine Aufklärung der Kristallstruktur des p, p'-Dioxydiphenyls liegt bisher nicht vor. Für das Bestehen einer zweidimensionalen Strukturanalogie zwischen dem Gitter dieser Verbindung und dem des Kalzits spricht indessen die Analogie zwischen der Molekülstruktur des p, p'-Dioxydiphenyls und der des Hydrochinons, das mit dem Kalzit orientiert zu verwachsen vermag (1, 10).

Danach wird man als Ausgangspunkt für die Bildung der mit dem Kalzit verwachsenen Somatoide einen orientiert aufwachsenden Kristallkeim des p, p'-Dioxydiphenyls annehmen. Unter der Wechselwirkung der kristallinen Kräfte einerseits und der Oberflächenkräfte anderseits entwickelt sich dann das Somatoid in einer der Anordnung des Keims entsprechenden Orientierung zur Unterlage.

IV.

Die Ermittlung des Trägers der Oberflächenkräfte fiel nicht in das Aufgabengebiet dieser Untersuchung. Gegen die Annahme einer zweiten

[1]) H. Seifert (8, 9) entwickelte neuerdings, von einer dynamischen Betrachtungsweise ausgehend, eine allgemeinere Formulierung, nach der an Stelle der „zweidimensionalen Strukturanalogie" eine „eindimensionale Strukturanalogie" als geometrische Voraussetzung bereits genügt.

Zustandsform des p, p'-Dioxydiphenyls als Formstoff sprechen die Untersuchungen von Mieleitner (5), der vergeblich nach einer Dimorphie suchte. Danach bleibt in erster Linie noch die Möglichkeit, daß das benutzte Präparat eine Verunreinigung in geringer Menge enthielt, die als Formungsstoff wirkt. Gegen diese Annahme spricht nicht, daß das Präparat den für eine elementaranalytisch reine Substanz angegebenen Schmelzpunkt von 273° hat (11), da bereits sehr geringe Mengen eines Formstoffes die Entstehung somatoider Bildungen bedingen können.

Ein solcher Formungsstoff wird entsprechend seiner Löslichkeit in dem jeweils angewandten Lösungsmittel in verschiedenen Zeitpunkten sowie in abgestuften Mengenverhältnissen in den somatoiden Bildungsvorgang eingreifen und so zur Wandlung der Formen führen.

Abgesehen von dieser Erklärung für die Entstehung verschiedener somatoider Formen unter dem Einfluß verschiedener Lösungsmittel wird man aber auch an eine unmittelbare Beeinflussung der Kristallisationskräfte durch das Lösungsmittel denken müssen. Änderungen von Tracht und Habitus bei der Entstehung von Kristallen, namentlich organischer Stoffe, aus verschiedenen Lösungsmitteln sind wohlbekannt. Man wird kaum fehlgehen, wenn man die von K. Spangenberg (12) für die Tracht und Habitus beeinflussende Wirkung von Lösungsgenossen gegebene Erklärung auch hier heranzieht. Eine unmittelbare Beeinflussung der Kristallisationskräfte durch das Lösungsmittel wird bei der somatoiden Stofformung dann eintreten, wenn die Moleküle oder Ionen des Lösungsmittels mit dem gelösten Stoff mehr oder weniger feste Komplexe zu bilden vermögen und dadurch die Anlagerungsarbeit der Gitterbausteine an Flächen verschiedener Gitterstruktur in verschiedenem Maße erschwert wird.

Zusammenfassung.

1. Die Prüfung einer früher bereits beschriebenen orientierten Aufwachsung von p, p'-Dioxydiphenyl auf Kalzit ergibt, daß die aufgewachsenen Kleinkörper als Somatoide des p, p'-Dioxydiphenyls angesprochen werden müssen.

2. Die orientierte Aufwachsung wird durch Eindunsten einer Lösung des p, p'-Dioxydiphenyls auf einer frischen Spaltfläche des Kalzits hergestellt. Dabei wird durch Änderung der Konzentration des Lösungsmittels und namentlich durch Verwendung verschiedener Lösungsmittel eine weitgehende Abwandlung der somatoiden Bildungsform erhalten.

3. Die Orientierung der Somatoide auf der Kristallunterlage wird durch die Annahme einer zweidimensionalen Strukturanalogie zwischen dem Kristallgitter des p, p'-Dioxydiphenyls und dem des Kalzits erklärt.

4. Als Ausgangspunkt für die Bildung der mit dem Kalzit verwachsenen Somatoide wird ein orientiert aufwachsender Kristallkeim des p, p'-Dioxydiphenyls angenommen, der dann unter der Wechselwirkung der kristallinen Kräfte einerseits und der Oberflächenkräfte anderseits sich zum Somatoid entwickelt.

5. Die Natur des Trägers der Oberflächenkräfte wurde nicht näher untersucht. Es wird die Möglichkeit erörtert, daß das benutzte p, p'-Dioxydiphenyl eine geringe Menge einer Verunreinigung enthält, die als Formungsstoff wirkt. Ferner werden Überlegungen über die Rolle des Lösungsmittels bei der Entstehung somatoider Stofformen angestellt.

* * *

Herrn Hans Goecke, Krefeld, bin ich für die Anfertigung der Mikroaufnahmen zu großem Dank verpflichtet.

Schrifttum.

1. J. Willems, Z. Kristallogr. **100**, 272 (1938).
2. K. Huber, Helv. chim. Acta **18**, 858 (1935).
3. V. Kohlschütter, Helv. chim. Acta **22**, 277 (1939).
4. V. Kohlschütter, Helv. chim. Acta **8**, 461 (1925).
5. Mieleitner, Z. Kristallogr. **55**, 77—78, 81 (1915).
6. V. Kohlschütter, Helv. chim. Acta **8**, 705 (1925).
7. L. Royer, Bull. Soc. franç. Minéral. **20**, 7 (1928).
8. H. Seifert, Fortschr. Mineral. **20**, 324ff. (1936).
9. H. Seifert, Z. Kristallogr. **96**, 111ff. (1937).
10. L. Royer, C. R. Acad. Sci. Paris **196**, 709—710 (1933).
11. Beilstein, Hdb. der org. Chemie Bd. VI (Berlin 1923), 991, und Erg.-Bd. VI (Berlin 1931), 485.
12. K. Spangenberg, Handwörterbuch der Naturwissenschaften Bd. X (Jena 1935), 393.

Aus dem Laboratorium für organische Chemie der Universität Bukarest, Rumänien.

Beiträge zur Kenntnis der Kolloidchemie der Systeme: Seifen—Kresol—Wasser, V.

Die Viskosität von Stearatlösungen in Gegenwart von Elektrolyt und Kresol.

Von E. Angelescu und St. Szász (Bukarest, Rumänien).

(Eingegangen im Januar 1940)

In einer Reihe von Untersuchungen mit verschiedenen Mitarbeitern hatte sich einer von uns[1]) mit der Viskosität von kresolierten Seifenlösungen befaßt und gezeigt, daß in diesen Systemen ein Maximum der Viskosität mit der Kresolkonzentration auftritt, das von einem Abfallen, einem Minimum und einem neuerlichen Anstieg gefolgt wird; das Maximum wurde einem, im Laufe der fortschreitenden Dispergierung des Systems eintretenden Solvatationsoptimum zugeschrieben und bildete den unmittelbaren experimentellen Beweis für eine von Wo. Ostwald[2]) aufgestellte Hypothese. In diesen Arbeiten war auch der Einfluß der Temperatur und der Seifenkonzentration untersucht worden, ferner der Einfluß der Molekulargröße der Seife und des Zusatzes einiger, die Löslichkeit verändernder Stoffe, wie auch die drei Isomere des Kresols berücksichtigt wurden.

Anderseits weiß man längst aus der Praxis des Seifensiedens, daß auch ein Zusatz von Elektrolyt die Viskosität eines solchen Systems und die Löslichkeit der Seife bis zum vollständigen Aussalzen zu verändern vermag, was auch einer Veränderung des Dispersitätsgrades zugeschrieben wird, wobei die Viskosität ungefähr den umgekehrten Gang durchläuft wie bei Kresolzusatz: erst ein Absinken und ein flaches Minimum, dem ein steiler Anstieg und zuletzt, wenigstens bei konzentrierten Systemen und bei hohen Temperaturen, ein Maximum mit einem kurzen abfallenden Ast folgt.

In der vorliegenden Arbeit stellten wir uns nun die Aufgabe, erstens durch einen gleichzeitigen Zusatz von Kresol und Elektrolyt (Natrium bzw. Kaliumchlorid) diese beiden Wirkungen zu vergleichen und wenn möglich zu kompensieren, dann auch diese Erscheinungen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur, dem Kation der Seife als einem die Löslichkeit beeinflussenden Faktor und der Isomerie des Kresols genau zu untersuchen, und schließlich den bisherigen Ergebnissen eine möglichst einfache, vollständige und einwandfreie theoretische Deutung zu geben. Wir untersuchten also den Einfluß des Zusatzes steigender Mengen von KCl bzw. NaCl zu einer K- bzw. Na-Stearatlösung in Gegenwart von Kresol auf die Viskositätskurve, indem wir uns eines Ostwald'schen Viskosimeters mit Thermostat bedienten. Die folgenden Tabellen I—XIX geben die Ergebnisse wieder; die Zahlen geben das Verhältnis der Durchflußzeiten an für die betreffende Lösung und für destilliertes Wasser von der gleichen Temperatur. Zur besseren Übersichtlichkeit sind einige dieser Tabellen auch als Kurventafeln in den Fig. 1—8 gegeben.

Tabelle I.

0,2 n K-Stearat + o-Kresol (Fig. 1).

Kresol-Konz. Proz.	η 70°	60°	50°	40°	30°
—	1,77	1,90	1,89	2,19	—
1,33	2,07	2,23	2,42	2,55	—
2,62	2,11	2,33	2,61	3,00	—
5,22	2,15	2,26	2,37	2,49	2,61
7,77	2,34	2,48	2,63	2,81	2,92
10,16	2,60	2,82	3,09	3,32	3,58

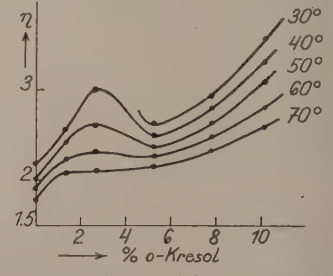


Fig. 1 K-Stearat 0,2 n + o-Kresol.

Tabelle II.

0,2 n K-Stearat + 0,01 n KCl (5%) + o-Kresol.

Kresol-Konz. Proz.	η 70°	60°	50°	40°	30°
—	1,66	1,69	1,70	1,88	—
1,27	2,00	2,28	2,64	3,02	—
2,60	2,11	2,42	2,84	3,53	—
5,05	2,01	2,11	2,21	2,32	2,41
7,59	2,29	2,46	2,65	2,78	2,92
10,32	2,58	2,80	3,05	3,32	3,54

[1]) E. Angelescu und D. M. Popescu, Kolloid-Z. **51**, 247, 336 (1930); E. Angelescu und V. Ciortan, Kolloid-Z. **82**, 164, 304 (1938); **89**, 47 (1939); E. Angelescu, Trabajos del IX. Congreso Internacional de Quimica Pura y Aplicada (Madrid 1934). Tomo II.

[2]) Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie (Dresden 1923), 219.

Tabelle III.

0,2 n K-Stearat + 0,02 n KCl (10%) + o-Kresol (Fig. 2).

Kresol-Konz. Proz.	η 70°	60°	50°	40°	30°
—	1,66	1,62	1,60	1,75	—
1,25	2,15	2,73	3,66	4,94	—
2,59	2,31	2,92	3,96	6,07	—
4,78	2,10	2,27	2,43	2,58	2,88
7,06	2,25	2,43	2,57	2,78	2,93
9,33	2,49	2,71	2,94	3,18	3,41

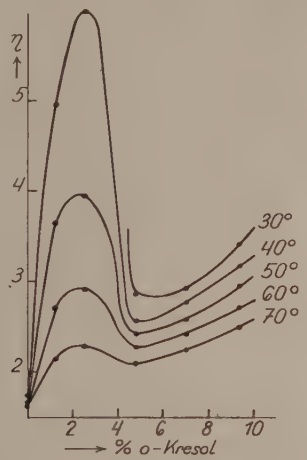


Fig. 2. K-Stearat 0,2 n + KCl 0,02 n (= 10%) + o-Kresol.

Tabelle IV.

0,2 n K-Stearat + 0,03 n KCl (15%) + o-Kresol.

Kresol-Konz. Proz.	η 70°	60°	50°	40°	30°
—	1,57	1,55	1,57	1,73	—
1,27	2,54	3,78	6,57	11,58	—
2,60	2,39	3,12	4,49	7,21	—
4,92	2,02	2,18	2,34	2,53	2,71
7,73	2,29	2,52	2,67	2,92	3,13
10,00	2,52	2,79	3,01	3,29	3,56

Tabelle V.

0,2 n K-Stearat + 0,04 n KCl (20%) + o-Kresol (Fig. 3).

—	1,49	1,50	1,48	1,62	—
1,29	3,38	6,25	13,56	29,80	—
2,57	2,84	4,15	6,81	12,80	—
4,62	2,29	2,54	2,82	3,17	3,50
7,65	2,42	2,52	2,74	2,97	3,18
9,98	2,50	2,72	2,99	3,29	3,54

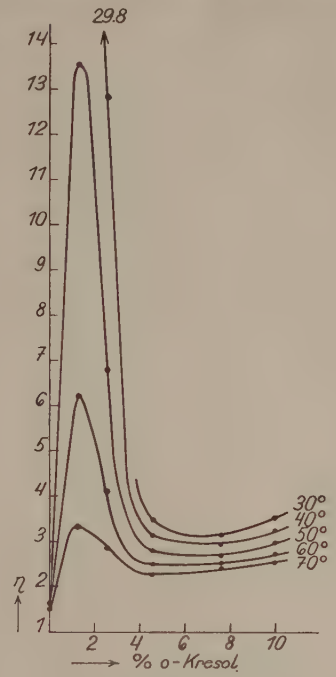


Fig. 3. K-Stearat 0,2 n + KCl 0,04 n (= 20%) + o-Kresol.

Tabelle VI.

0,2 n K-Stearat + 0,06 n KCl (30%) + o-Kresol.

Kresol-Konz. Proz.	η 70°	60°	50°	40°	30°
—	1,53	1,49	1,47	—	—
1,27	6,76	18,56	35,00	—	—
2,49	4,26	7,90	17,98	—	—
5,06	2,41	2,80	3,16	3,68	4,13
7,66	2,40	2,64	2,91	3,19	3,45
10,11	2,56	2,83	3,13	3,45	3,72

Tabelle VII.

0,2 n K-Stearat + 0,08 n KCl (40%) + o-Kresol.

—	1,65	1,57	1,47	—	—
1,26	Man kann die Viskosität nicht bestimmen				
2,55	7,15	15,80	—	—	—
4,94	2,86	3,44	4,13	4,99	5,90
7,65	2,52	2,83	3,14	3,49	3,78
10,04	2,62	2,92	3,23	3,56	3,86

Tabelle VIII.

0,2 n K-Stearat + 0,1 n KCl (50%) + o-Kresol (Fig. 4).

—	2,07	1,88	1,61	—	—
2,55	11,60	32,10	sehr groß	—	—
5,15	3,00	3,62	4,36	5,31	6,25
7,65	2,64	2,96	3,32	3,71	4,08
10,09	2,66	2,96	3,38	3,77	4,01

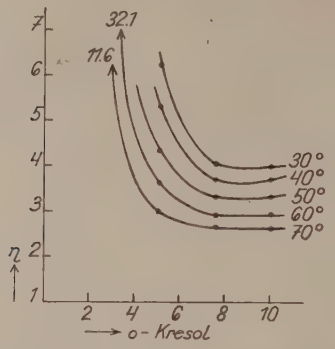


Fig. 4. K-Stearat 0,2 n + KCl 0,1 n (=50%) + o-Kresol.

Tabelle IX.

0,2 n K-Stearat + 0,15 n KCl (75%) + o-Kresol.

Kresol-Konz. Proz.	η 70°	60°	50°	40°	30°
—	5,63	5,33	3,89	—	—
5,55	4,44	5,65	7,15	9,11	—
8,15	3,02	3,44	3,90	4,43	5,04
10,18	2,91	3,25	3,61	4,18	4,42
12,55	2,89	3,20	3,55	3,95	4,28
14,97	2,98	3,32	3,59	—	—

Tabelle X. 0,2 Na-Stearat + o-Kresol (Fig. 5).

—	1,43	1,44	1,47	—	—
1,27	1,65	2,12	3,71	—	—
2,54	1,65	1,82	2,42	3,10	—
5,18	1,74	1,80	1,84	1,90	1,96
7,74	1,94	2,03	2,12	2,21	2,29
10,05	2,16	2,32	2,47	2,64	2,80

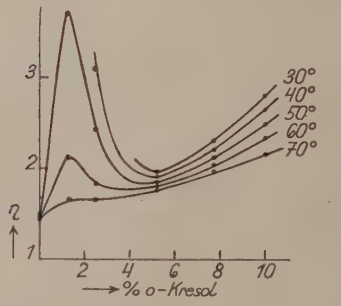


Fig. 5. Na-Stearat 0,2 n + o-Kresol.

Tabelle XI.

0,2 n Na-Stearat + 0,01 n NaCl (5%) + o-Kresol.

Kresol-Konz. Proz.	η 70°	60°	50°	40°	30°
—	1,41	1,44	1,46	—	—
1,30	1,83	2,73	6,22	—	—
2,55	1,71	1,99	2,64	4,17	—
5,11	1,72	1,78	1,84	1,91	1,97
7,74	1,96	2,04	2,13	2,24	2,32
10,19	2,18	2,36	2,52	2,71	2,87

Tabelle XII.

0,2n Na-Stearat + 0,02n NaCl (10%) + o-Kresol (Fig. 6).

Kresol-Konz. Proz.	η 70°	60°	50°	40°	30°
—	1,42	1,48	1,54	—	—
1,32	2,15	3,88	11,50	—	—
2,50	1,81	2,30	3,40	6,20	—
5,11	1,71	1,78	1,85	1,94	2,03
7,70	1,92	2,03	2,13	2,24	2,34
10,20	2,19	2,36	2,53	2,72	2,91

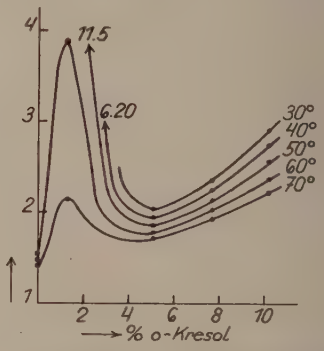


Fig. 6. Na-Stearat 0,2 n + NaCl 0,02 n (10%) + o-Kresol.

Tabelle XIII.

0,2n Na-Stearat + 0,03n NaCl (15%) + o-Kresol.

Kresol-Konz. Proz.	η 70°	60°	50°	40°	30°
—	1,45	1,51	1,83	—	—
1,22	2,59	5,48	sehr groß	—	—
2,59	1,98	2,67	4,28	8,45	—
5,06	1,73	1,82	1,92	2,04	2,18
7,78	1,95	2,06	2,19	2,31	2,44
10,27	2,20	2,38	2,57	2,77	2,96

Tabelle XIV.

0,2n Na-Stearat + 0,04n NaCl (20%) + o-Kresol (Fig. 7).

—	1,54	1,83	2,31	—	—
1,28	3,33	8,69	sehr groß	—	—
2,52	2,22	3,30	5,98	13,80	—
5,07	1,75	1,85	1,97	2,12	2,28
7,65	1,96	2,08	2,21	2,35	2,50
9,94	2,18	2,36	2,54	2,74	2,93

Tabelle XV.

0,2n Na-Stearat + 0,05n NaCl (25%) + o-Kresol.

—	1,72	2,33	—	—	—
1,29	4,49	14,20	—	—	—
2,51	2,53	4,11	8,06	—	—
5,17	1,79	1,92	2,07	2,26	2,47
7,76	2,00	2,14	2,28	2,45	2,60
10,28	2,25	2,45	2,65	2,89	3,09

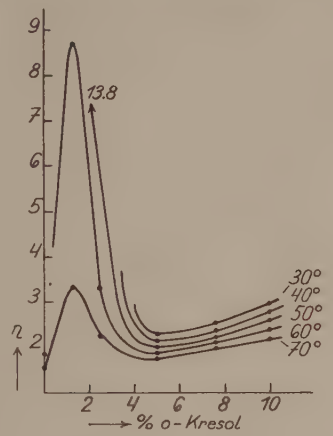


Fig. 7. Na-Stearat 0,2 n + NaCl 0,04 n (= 20%) + o-Kresol.

Tabelle XVI.
0,2n Na-Stearat + 0,06n NaCl (30%) + o-Kresol.

Kresol-Konz. Proz.	η 70°	60°	50°	40°	30°
—	2,01	3,08	—	—	—
1,20	6,32	sehr groß	—	—	—
2,54	3,20	4,49	10,78	—	—
5,16	1,84	1,98	2,17	2,41	2,66
7,81	2,02	2,18	2,34	2,52	2,68
10,09	2,25	2,44	2,65	2,89	3,10

Tabelle XVII.
0,2n Na-Stearat + 0,08n NaCl (40%) + o-Kresol.

—	3,18	6,44	—	—	—
2,60	3,98	7,70	—	—	—
5,08	1,97	2,20	2,50	2,81	3,22
7,71	2,06	2,25	2,43	2,63	2,83
10,13	2,26	2,45	2,69	2,94	3,15

Tabelle XVIII.
0,2n Na-Stearat + 0,1n NaCl (50%) + o-Kresol (Fig. 8).

—	5,13	—	—	—	—
5,08	2,16	2,46	2,85	3,32	3,84
7,70	2,15	2,35	2,59	2,81	3,06
10,20	2,32	2,54	2,77	3,04	3,30

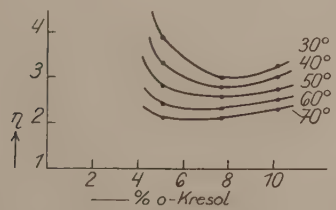


Fig. 8. Na-Stearat 0,2 n + NaCl 0,1 n (= 50%) + o-Kresol.

Diese Ergebnisse zeigen zunächst für Systeme mit Kaliumstearat, daß in Gegenwart von Kaliumchlorid der Gang der Viskosität derselbe ist, die Wirkungen des Kresols und des Elektrolyten kompensieren sich nicht, was auf eine Verschiedenheit der Wirkungsweise hinweist. Der Elektrolytzusatz erhöht aber den relativen Wert des Maximums, also auch den kolloiden Charakter durch eine Verringerung der Löslichkeit der Seife; bemerkenswert aber ist, daß damit die Stabilität des Systems nicht in gleicher Weise herabgesetzt wird, sondern der Zustand beim Maximum nähert sich dem eines Lyogels. Zugleich zeigt die Verschiebung des Maximums nach kleineren Kresolkonzentrationen eine erhöhte Empfindlichkeit des Systems gegenüber den veränderten Versuchsbedingungen an, ebenso der erhöhte Temperaturfaktor; die Tatsache dagegen, daß auch der Temperaturfaktor des Minimums wächst, wenn auch in viel geringerem Ausmaß, ist wohl damit zu erklären, daß die hier erreichte größte Dispersion in Gegenwart von Elektrolyt geringer ist als in seiner Abwesenheit.

Am eigentümlichsten ist die Feststellung, daß in Abwesenheit des Kresols und bei reichlichem Elektrolytzusatz die Viskosität mit steigender Temperatur wächst; die Erklärung dafür liegt unserer Meinung nach in dem eigentümlichen Verhalten der Solvatation der Seifenmizelle. Da auch für die Erklärung der Kresolwirkung die Solvatation eine große Rolle spielt, haben wir uns zunächst dieser Erscheinung gewidmet. Uns fiel dabei auf, daß der auf die Arbeiten von Fischer zurückgehende Begriff der gegenseitigen Löslichkeit in manchen Fällen nicht am Platze ist, da es sicher auch eine einseitige Löslichkeit ohne grundsätzliche Gleichberechtigung der beiden Komponenten gibt (z. B. Salz in Wasser). Zur Kennzeichnung des Lösungsmittels im Gegensatz zum gelösten Stoff verwenden wir dabei den Begriff der homogenen Mischbarkeitsgrenze: das Lösungsmittel hat nur eine untere, der gelöste Stoff nur eine obere solche Grenze. Diese Unterscheidung gestattet eine klare Unterscheidung auch in den Fällen, wo die übliche, auf dem Mengenverhältnis der beiden Komponenten beruhende Definition des Lösungsmittels versagt; haben beide Komponenten eine obere bzw. untere Mischbarkeitsgrenze, dann und nur dann ist von einer gegenseitigen Löslichkeit zu sprechen.

Für unsere Systeme ist dabei auf Grund der Arbeiten von Jenčič[3]) festzustellen, daß beim Zusammenbringen von Seife und Kresol von einer

[3]) Jenčič, Kolloid-Z. **42**, 168 (1927).

Lösung von Kresol in Seife gesprochen werden muß, nicht umgekehrt; daraus folgt sofort, daß ein Zusatz von Kresol zu einer Seifenlösung, da das Kresol in der Seife viel löslicher ist als in Wasser und sich also vorzugsweise in den Mizellen statt im Dispersionsmittel lösen wird, sich als eine starke Quellung der kolloiden Teilchen und als starke Viskositätserhöhung durch Vergrößerung des relativen Volumens im Sinne von Einstein und Hatschek[4]) auswirken muß. Diese bisher auch unter den Begriff der Solvatation oder Lyosorption genommene Erscheinung, die als echte Löslichkeit angesprochen werden kann und demzufolge mit steigender Temperatur wächst, muß aber von einer anderen Solvatationskomponente streng unterschieden werden: nach den Arbeiten von Lenard[5]), Langmuir[6]) und Harkins[7]) müssen wir uns nämlich die Grenzschicht der Mizelle als aus gerichteten Molekülen bestehend denken, deren nach außen gekehrte aktive Gruppen das Lösungsmittel (Wasser) adsorbieren. Diese im Gegensatz zur inneren Absorption auch als äußere Adsorption zu bezeichnende Komponente wird durch die Temperaturbewegung gehindert und fällt also mit steigender Temperatur. Zu dem Unterschied im Verhalten dieser beiden Komponenten der Solvatation sei noch bemerkt, daß die innere Solvatation eine Eigenschaft des Stoffes in größeren Massen darstellt, während die äußere Solvatation eine Eigenschaft des Einzelmoleküls ist.

Der erste Kresolzusatz erhöht aber zugleich mit dem relativen Volumen auch die Gesamtoberfläche der Seifenphase und durch teilweises Absättigen der Kohlenwasserstoffkette (denn die Absorption des Kresols ist auf seine Affinität zu der Kohlenwasserstoffkette des Seifenmoleküls zurückzuführen), die hydrophoben Charakter besitzt, auch die Aktivität der Grenzflächenmoleküle; erst durch diese starke auch äußere Lyosorption kann eine zufriedenstellende Erklärung des ersten steilen Viskositätsanstieges gegeben werden.

Diese Erscheinung, die besonders bei einem weiteren Kresolzusatz als Erhöhung der Gesamtlöslichkeit der Seife sich auswirkt, ist aber begleitet von einem Herabsetzen des die Ausrichtung in der Grenzschicht bewirkenden Gegensatzes zwischen den beiden Gruppen im Seifenmolekül, was ein Nachlassen dieser Ausrichtung und ein Sinken der spezifischen äußeren Solvatation im Gefolge hat. Die bei erhöhter Löslichkeit höhere Dispersion (welche auch von einer geringeren inneren Absorption des Kresols begleitet sein muß, da das solvatisierbare innere Volumen dabei fällt) bewirkt damit zusammen ein Sinken der Viskosität, da bekanntlich molekulardisperse Systeme eine von der des Lösungsmittels nicht sehr verschiedene Viskosität aufweisen (wahrscheinlich ist bei diesen Systemen die Annahme der Bewegung kleiner Kugeln in einem kontinuierlichen Medium, das der Ableitung des Einstein-Hatschek'schen Gesetzes zugrunde liegt, nicht mehr berechtigt). Bei den molekularen vergleichbaren Teilchendimensionen hört übrigens auch die Anwendbarkeit des Begriffes der Oberfläche auf, und die beiden oben unterschiedenen Solvatationskomponenten verschmelzen zu einer neuen Art von Lyosorption. Durch diese Auffassung wird erklärlich, daß das in den Mizellen gebundene Kresol bei höherer Dispersion zum größten Teil wieder frei wird und das relative Volumen der Seifenmizellen herabsetzt, was erst den steilen Abfall der Viskositätskurve erklärt. Das freigewordene Kresol setzt übrigens auch die Dielektrizitätskonstante des Dispersionsmittels herab und bewirkt dadurch eine Verminderung der dritten Solvatationskomponente, die durch das elektrostatische Feld der infolge der oberflächlichen Dissoziation geladenen Mizellen bedingt wird, was nach den Arbeiten von Mac Bain[8]) und Pauli[9]) besonders bei kleinen Mizellen der Fall ist. Bei noch weiterem Kresolzusatz steigt wieder die Viskosität langsam an, nachdem sie ein Minimum durchlaufen hat, was auf die erhöhte Gesamtkonzentration des Systems und dadurch erhöhte gegenseitige Adsorption von Kresol und Seifenmolekülen zurückzuführen ist.

Geht also das zugefügte Kresol in erster Reihe in die Mizellen, so löst sich der Elektrolyt nur im Dispersionsmittel und beeinflußt auf diesem Wege die Mizellen, indem er sie entquillt, da er die Löslichkeit der Seife herabsetzt bis zur vollständigen Unlöslichkeit bei hohen Zusätzen, wie beim Aussalzen in der Technik des Seifensiedens. Dadurch wird im ersten Augenblick ein leichtes Sinken der Viskosität hervorgerufen, da das Gesamtvolumen

[4]) Einstein, Ann. Physik **19**, 289 (1906); Hatschek, Kolloid-Z. **7**, 301 (1910).

[5]) Lenard, Probleme komplexer Moleküle; s. Jung, Z. physik. Chem. **123**, 281 (1926).

[6]) Langmuir, J. Amer. chem. Soc. **39**, 1848 (1917).

[7]) Harkins, Brown und Davies, J. Amer. chem. Soc. **39**, 354 (1917); Harkins, Davies und Clark, ibidem **39**, 541 (1917).

[8]) Mac Bain und Salmon, J. Amer. chem. Soc. **42**, 426 (1920).

[9]) Pauli und Valkó, Z. physik. Chem. **121**, 161 (1926).

sinkt; dann ruft aber die erniedrigte Löslichkeit auch eine verringerte Dispersion hervor, die eine Erhöhung der Viskosität verursacht. Diese Entquellung kommt nach Farrow[10]) wahrscheinlich dadurch zustande, daß das Salz nicht in die Mizellen eindringen kann und daher das in der Mizelle gelöste Wasser durch die Grenzschicht wie durch eine halbdurchlässige Membran in die äußere, an Salz konzentriertere Phase diffundiert. Bei höheren Elektrolytzusätzen bringt die weitgehende Entquellung der Seife einen Anfang von Kristallisation mit sich, was einmal die aktiven Gruppen der Seife beansprucht und dadurch die äußere Solvatation auch herabsetzt, dabei auch die Stabilität des Systems verringernd, dann aber auch eine besondere Art der Verschmelzung der Mizellen bedingt: sie erfolgt nicht mehr zu größeren homogenen Teilchen wie bis jetzt, sondern zu Sekundärteilchen, in denen die kleinen Primärteilchen nur an einigen ganz entsolvatisierten Punkten zusammenhängen, da sie schon durch die beginnende Kristallisation eine gewisse Konsistenz aufzuweisen haben (Mac Bain)[11]). Diese Sekundärteilchen schließen rein mechanisch eine große Menge Wasser ein und rufen dadurch eine hohe Strukturviskosität hervor, die den Newton'schen Gesetzen nicht mehr gehorcht, sondern bei höheren Schergeschwindigkeiten durch die dabei auftretenden höheren Kräfte verringert wird.

Bei gleichzeitigem Zusatz von Kresol und Elektrolyt wird die Kresolwirkung durch das Entquellen begünstigt, da das adsorbierte Wasser sicherlich dem Kresol entgegenwirkt; außerdem wird dieser Einfluß begünstigt durch den geringeren Dispersitätsgrad, da größere Mizellen durch Kresolzusatz noch viel mehr vergrößert werden können. Die Wirkung des Elektrolyten setzt also an einem anderen Punkt an und betont noch die Wirkung des Kresols, anstatt sie zu kompensieren. Ein reichlicher Elektrolytzusatz ohne Kresol läßt die Mizellen so groß werden, daß die innere Solvatation mit Wasser ausschlaggebend wird, während die äußere Solvatation stark vermindert ist durch die auch stark hydratisierten Ionen, die einen großen Teil des Wassers binden; daher muß bei höherer Temperatur mit der inneren Solvatation auch das Gesamtvolumen und die Viskosität steigen, besonders da hier der Dispergierung durch Temperaturerhöhung der Elektrolytzusatz entgegenwirkt. Daß ein Kresolzusatz das System klärt und dem Zustand als Lyogel nähert, ist zu erklären durch die Verteilung des Kresols zwischen den beiden Phasen, wodurch ihre Brechungsexponenten sich nähern und die Trübung selbst bei größeren Teilchen verschwindet.

Ein Vergleich mit dem Verhalten der Natriumstearatsysteme klärt noch einige Züge der Erscheinung. Natriumstearat ist weniger löslich als Kaliumstearat, wie im allgemeinen Kaliumsalze löslicher sind; die geringere Löslichkeit bedingt wegen der geringeren Dispersion und der geringeren inneren Solvatation eine stärkere Kresolwirkung, die auch beobachtet wurde. Ebenso ist die geringere Konzentration des Kresols beim Maximum mit dieser größeren Affinität für Kresol (genauer gesagt der geringeren Gegenwirkung des Wassers) zu erklären. Die ohne Kresolzusatz größere Viskosität des Kaliumstearates zeugt auch von der größeren inneren Solvatation; in Gegenwart von Kresol überwiegt aber die größere Stearatmenge in den Mizellen von Natriumstearat. Der größere Temperaturfaktor der Natriumseifenlösungen zeigt anderseits die bekannte Tatsache, daß die äußere Solvatation bei Natriumsalzen größer ist; diese stärkere äußere Solvatation verhindert auch bei den Natriumseifensystemen die Umkehrung des Sinnes der Viskositätsänderung mit der Temperatur, die beim Kaliumstearat beobachtet wurde, da die äußere Solvatation mit steigender Temperatur stark fällt und so die fallende innere Solvatation mehr als kompensiert, selbst in Gegenwart größerer Elektrolytmengen.

Um diese Untersuchungen zu vervollständigen, haben wir auch den Gang der Viskosität als Funktion der Elektrolytkonzentration in Gegenwart verschiedener Kresolmengen untersucht; obgleich diese Bestimmungen nichts wesentlich Neues bringen konnten, haben wir neue Bestimmungsreihen durchgeführt, besonders um in Gebieten, wo sich die Viskosität schnell ändert, durch die Versuchsbedingungen eine strenge Unveränderlichkeit der Kresolkonzentration zu gewährleisten. Die Ergebnisse sind in den Tabellen XIX bis XXVIII (s. auch Fig. 9—14) zusammen-

Tabelle XIX. 0,2 n K-Stearat + KCl (Fig. 9).

KCl-Konz. Proz.	η 70°	60°	50°
—	1,77	1,90	1,89
5	1,66	1,69	1,70
10	1,66	1,62	1,60
20	1,49	1,50	1,48
30	1,53	1,49	1,47
40	1,65	1,57	1,47
50	2,07	1,87	1,61

[10]) Farrow, J. chem. Soc. London **101**, 347 (1901).

[11]) Mac Bain, J. physic. Chem. **30**, 239; Mac Bain, Willavoys und Heighington, J. chem. Soc. London **1927**, 2689.

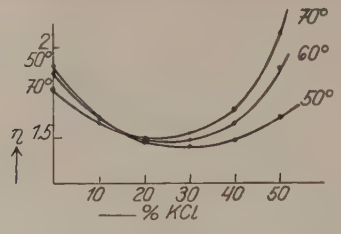


Fig. 9. K-Stearat 0,2 n + KCl.

Tabelle XX.

0,2 n K-Stearat + 2,66% o-Kresol + KCl (Fig. 10).

KCl-Konz. Proz.	η 70°	60°	50°	40°
—	2,12	2,36	2,64	3,30
5	2,12	2,44	2,92	3,64
10	2,26	2,77	3,52	4,91
20	2,90	4,20	6,92	12,91
30	4,30	7,55	15,77	—

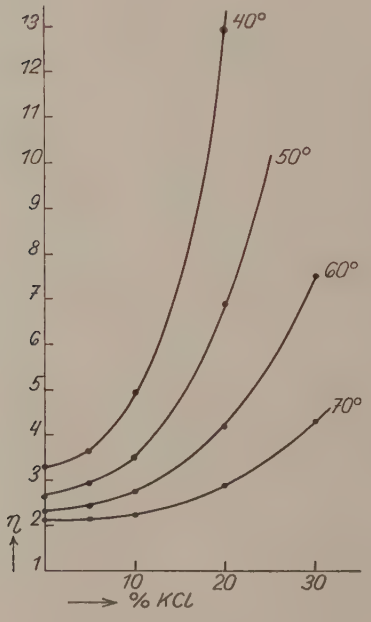


Fig. 10. K-Stearat 0,2 n + o-Kresol 2,66% + KCl.

gefaßt; geringe Unterschiede gegen die früheren Reihen sind dadurch bedingt, daß hier die Elektrolytkonzentration auf die Lösung samt Kresol bezogen wurde, während in den vorigen Bestimmungen das Kresol erst nachträglich hinzugefügt wurde.

Tabelle XXI.

0,2 n K-Stearat + 5% o-Kresol + KCl.

KCl-Konz. Proz.	η 70°	60°	50°	40°	30°
—	2,13	2,25	2,38	2,50	2,60
5	2,09	2,21	2,35	2,49	2,63
10	2,08	2,24	2,40	2,59	2,76
15	2,15	2,34	2,57	2,83	3,04
20	2,22	2,46	2,74	3,06	3,38
30	2,46	2,86	3,30	3,86	4,44

Tabelle XXII.

0,2 n K-Stearat + 8% o-Kresol + KCl.

—	2,50	2,64	2,84	3,04	3,20
5	2,45	2,67	2,86	3,06	3,25
10	2,43	2,66	2,88	3,11	3,33
15	2,47	2,71	2,95	3,20	3,44
20	2,48	2,72	3,00	3,27	3,52
30	2,57	2,85	3,16	3,50	3,81

Tabelle XXIII.

0,2 n K-Stearat + 10% o-Kresol + KCl (Fig. 11).

—	2,62	2,86	3,10	3,35	3,59
5	2,59	2,82	3,08	3,34	3,59
10	2,57	2,82	3,07	3,34	3,60
15	2,57	2,84	3,11	3,39	3,68
20	2,59	2,85	3,14	3,43	3,72
30	2,66	2,96	3,26	3,60	3,91

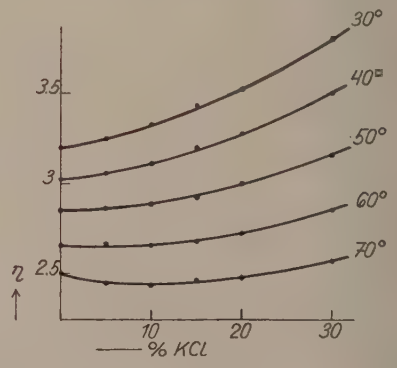


Fig. 11. K-Stearat 0,2 n + o-Kresol 10% + KCl.

Tabelle XXIV.

0,2 n Na-Stearat + NaCl (Fig. 12).

NaCl-Konz. Proz.	η 70°	60°	50°
—	1,46	1,49	1,50
5	1,43	1,47	1,50
10	1,44	1,51	1,59
20	1,56	1,89	2,50
30	1,94	2,90	—
40	3,09	6,05	—

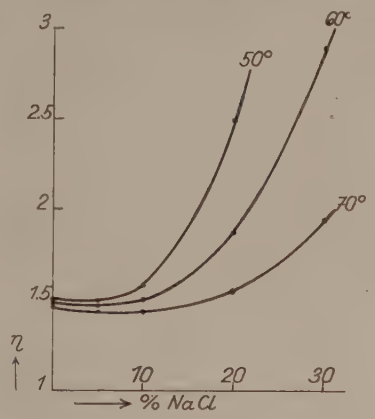


Fig. 12. Na-Stearat 0,2 + NaCl.

Tabelle XXV.

0,2n Na-Stearat + 2,5% o-Kresol + NaCl (Fig. 13).

NaCl-Konz. Proz.	η 70°	60°	50°	40°
—	1,69	1,91	2,33	3,31
5	1,74	2,02	2,70	4,25
10	1,84	2,33	3,41	6,14
15	2,00	2,73	4,40	8,88
20	2,28	3,38	6,10	—
30	3,08	5,33	11,64	—
40	4,44	9,06	—	—

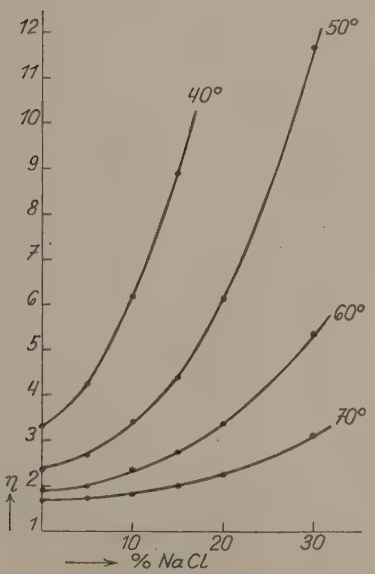


Fig. 13. Na-Stearat 0,2n + o-Kresol 2,5% + NaCl.

Tabelle XXVI.

0,2 n Na-Stearat + 5% o-Kresol + NaCl.

NaCl-Konz. Proz.	η 70°	60°	50°	40°	30°
—	1,75	1,83	1,86	1,94	1,99
5	1,76	1,80	1,86	1,94	2,02
10	1,73	1,81	1,88	1,98	2,09
15	1,75	1,83	1,93	2,07	2,22
20	1,77	1,88	2,01	2,18	2,37
30	1,88	2,04	2,25	2,53	2,85

Tabelle XXVII.

0,2n Na-Stearat + 7,5% o-Kresol + NaCl (Fig. 14).

—	1,95	2,03	2,12	2,21	2,29
5	1,92	2,00	2,10	2,20	2,29
10	1,93	2,02	2,13	2,24	2,35
15	1,93	2,04	2,16	2,30	2,41
20	1,96	2,08	2,21	2,36	2,50
30	2,03	2,18	2,34	2,53	2,70

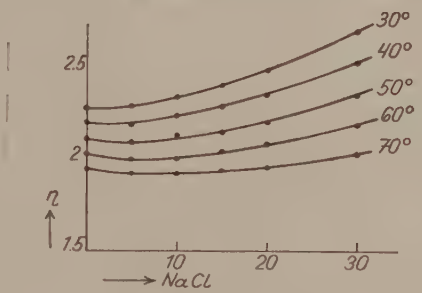


Fig. 14. Na-Stearat 0,2n + o-Kresol 7,5% + NaCl.

Tabelle XXVIII.

0,2 n Na-Stearat + 10% o-Kresol + NaCl.

NaCl-Konz. Proz.	η 70°	60°	50°	40°	30°
—	2,18	2,34	2,50	2,67	2,84
5	2,16	2,32	2,49	2,67	2,84
10	2,16	2,33	2,48	2,68	2,85
15	2,16	2,34	2,52	2,72	2,87
20	2,19	2,38	2,57	2,77	2,96
30	2,22	2,42	2,63	2,85	3,07

An den Systemen mit Kaliumstearat fällt sofort auf, daß sich Systeme ohne Kresol, solche mit wenig Kresol und solche mit viel Kresol verschieden verhalten, was uns auch zu der Auffassung geführt hat, daß diese Fälle sich nicht nur quantitativ in der Solvatation und im Dispersitätsgrad, sondern auch qualitativ unterscheiden. In Abwesenheit von Kresol sehen wir zunächst das durch die Entquellung verursachte Minimum und die Umkehrung des Vorzeichens des Temperaturkoeffizienten, was wir durch den Gegensatz der beiden Solvatationskomponenten erklärt haben.

Die Tatsache, daß sogar der absolute Wert des Minimums mit steigender Temperatur steigt, zeigt, daß der Einfluß der inneren Solvatation sogar den Einfluß des Dispersitätsgrades überwiegt. Die Verschiebung des Minimums zu höheren Konzentrationen bei tieferer Temperatur ist zu erklären durch die geringere innere Hydratation, was auch zur Folge hat, daß die Entquellung schwerer vor sich geht.

In Gegenwart eines geringen Kresolzusatzes ändert sich schon die Lage, da nicht mehr das Wasser, sondern der Kresolgehalt der Mizelle bestimmend ist: das Minimum verschwindet, da die Entquellung durch Erhöhung der Kresolwirkung mehr als kompensiert wird; diese Kresolwirkung steigt rasch mit der Elektrolytkonzentration und hat auch einen hohen Temperaturfaktor wegen der starken Lyosorption. Bei höheren Kresolkonzentrationen, die etwa dem Viskositätsminimum als Funktion dieser Konzentration entsprechen würden, fällt dagegen die weitgehende Unempfindlichkeit des Systems gegenüber den Versuchsbedingungen auf: die relativen Änderungen sind viel geringer und daher kann das anfängliche Minimum wieder erscheinen. Interessant zu bemerken ist aber, daß diese weitgehende Desensibilisierung nicht gleichbedeutend ist mit einer Stabilisierung des Systems, da der Kresolzusatz das Aussalzen, also die Homogenitätsstörung, nicht verhindern kann.

Schließlich zeigt der Vergleich mit den Natriumstearatsystemen, daß auch hier das Natriumstearat als das weniger lösliche empfindlicher ist, aber der relative Einfluß des Elektrolyten auf das Kaliumstearat ist größer, da bei diesem die innere Solvatation größer ist und daher auch mehr beeinflußt werden kann.

In einer dritten Untersuchungsreihe haben wir den Einfluß der drei isomeren Kresole verglichen, und zwar nur an Natriumstearatlösungen, da es hierbei nicht um den Unterschied zwischen innerer und äußerer Solvatation geht. Aus den hier gegebenen Tabellen XXIX bis XXXVII (Fig. 15—18) ist zunächst zu ersehen, daß, wie schon bekannt, die Wirkung des p-Kresols am stärksten und die des o-Kresols am schwächsten ist; darüber hinaus wird aber auch der Einfluß des Paraisomeren durch den Elektrolytzusatz stärker gesteigert. Daß außerdem p-Kresol bei der kleinsten Konzentration das Viskositätsmaximum hervorruft, ist nur zum Teil mit seiner größeren Löslichkeit in der Mizelle zu erklären; vielmehr ist darin der direkte Beweis des Einflusses der äußeren Solvatation zu sehen, da nach den Ergebnissen von Angelescu und

Tabelle XXIX.

0,2 n Na-Stearat + m-Kresol (Fig. 15).

Kresol-Konz. Proz.	η 70°	60°	50°	40°	30°
—	1,44	1,46	1,48	—	—
1,02	1,73	2,38	4,15	—	—
1,74	1,89	2,72	5,55	—	—
2,66	1,83	2,29	3,42	6,55	—
5,19	1,87	2,04	2,31	2,76	3,48
7,63	2,16	2,42	2,78	3,28	3,98
10,11	2,45	2,81	3,26	3,88	4,65

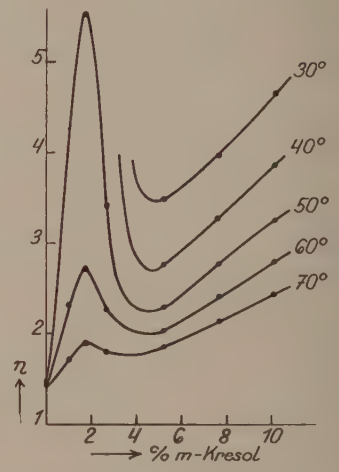


Fig. 15. Na-Stearat 0,2 n + m-Kresol.

Tabelle XXX.

0,2n Na-Stearat + 0,01 n NaCl (5%) + m-Kresol.

Kresol-Konz. Proz.	η 70°	60°	50°	40°	30°
—	1,42	1,45	1,47	—	—
1,03	1,97	3,18	8,27	—	—
1,73	2,10	3,50	8,79	—	—
2,48	2,02	2,84	5,08	12,90	—
5,15	1,90	2,14	2,50	3,11	4,13
7,81	2,21	2,53	2,94	3,53	4,36
10,13	2,51	2,87	3,36	4,00	4,85

Tabelle XXXI.

0,2n Na-Stearat + 0,02n NaCl (10%) + m-Kresol (Fig. 16).

—	1,42	1,48	1,53	—	—
0,99	2,65	5,85	—	—	—
1,65	2,63	5,31	—	—	—
2,76	2,12	3,06	5,46	—	—
5,06	1,98	2,28	2,78	3,59	5,00
7,70	2,21	2,55	2,99	3,62	4,48
10,10	2,45	2,84	3,33	3,97	4,82

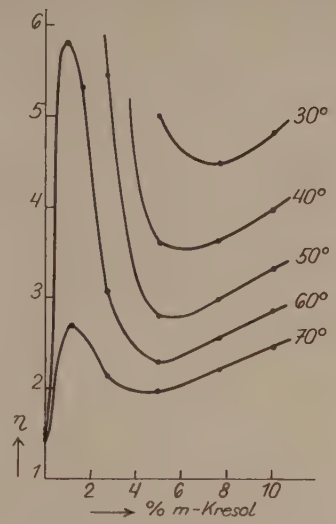


Fig. 16. Na-Stearat 0,2 n + NaCl 0,02 n (= 10%) m-Kresol.

Tabelle XXXII.
0,2n Na-Stearat + 0,03n NaCl (15%) + m-Kresol.

Kresol-Konz. Proz.	η 70°	60°	50°	40°	30°
—	1,45	1,58	1,79	—	—
1,02	3,13	8,00	—	—	—
1,79	3,25	7,49	—	—	—
2,54	2,71	4,74	11,10	—	—
5,01	2,07	2,46	3,08	4,15	5,97
7,70	2,31	2,68	3,18	3,92	4,89
10,18	2,52	2,92	3,42	4,10	4,97

Tabelle XXXIII.
0,2n Na-Stearat + 0,04n NaCl (20%) + m-Kresol.

—	1,51	1,77	2,22	—	—
1,02	3,99	12,07	—	—	—
1,74	3,95	10,60	—	—	—
2,62	2,98	5,40	13,46	—	—
5,12	2,16	2,64	3,40	4,70	6,92
7,66	2,34	2,73	3,26	4,04	5,09
10,20	2,55	2,96	3,49	4,65	5,09

Tabelle XXXIV.
0,2 n Na-Stearat + p-Kresol (Fig. 17).

Kresol-Konz. Proz.	η 70°	60°	50°	40°
—	1,44	1,48	1,48	—
1,47	2,10	3,82	12,75	—
2,16	2,26	4,19	13,20	—
2,46	2,27	3,97	11,32	—
5,16	2,19	2,76	3,91	6,50
7,75	2,52	3,10	3,99	5,47
10,22	2,86	3,48	4,32	5,59

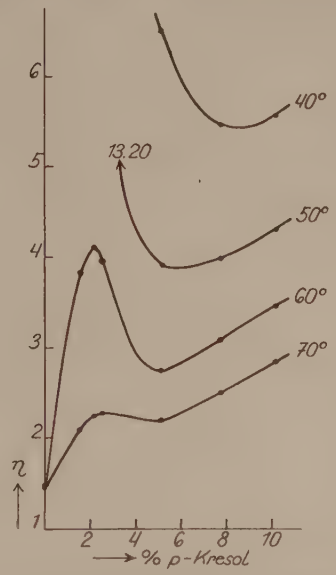


Fig. 17. Na-Stearat 0,2 n + p-Kresol.

Tabelle XXXV.
0,2n Na-Stearat + 0,01n NaCl (5%) + p-Kresol.

Kresol-Konz. Proz.	η 70°	60°	50°	40°
—	1,42	1,44	1,46	—
1,57	2,46	5,38	—	—
2,02	2,62	5,80	—	—
2,52	2,58	5,13	—	—
5,14	2,30	3,04	4,55	7,84
7,78	2,65	3,33	4,40	6,12
10,22	2,95	3,61	4,52	5,79

Tabelle XXXVI.
0,2n Na-Stearat + 0,02 n NaCl (10%) + p-Kresol (Fig. 18).

—	1,41	1,47	1,55	—
1,47	3,31	9,94	—	—
2,11	3,48	9,90	—	—
2,57	3,35	8,10	—	—
4,96	2,59	3,70	6,13	11,82
7,75	2,76	3,52	4,65	6,51
10,12	2,93	3,58	4,50	5,80

Tabelle XXXVII.
0,2n Na-Stearat + 0,03n NaCl (15%) + p-Kresol.

—	1,43	1,54	—	—
1,51	4,31	15,73	—	—
2,07	4,67	16,00	—	—
2,55	4,17	11,91	—	—
5,10	2,72	3,94	6,45	12,12
7,62	2,88	3,71	5,00	7,04
10,30	3,02	3,71	4,65	5,96

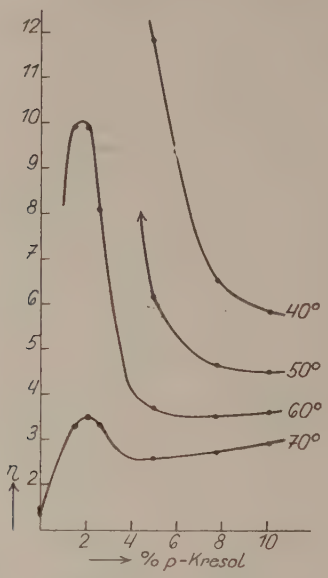


Fig. 18. Na-Stearat 0,2 n + NaCl 0,02 n (= 10%) + p-Kresol.

Ciortan[12]) dieses Isomere durch eine besondere Art der Gruppierung der Moleküle ausgezeichnet ist, derart, daß die Massenmomente dadurch vergrößert werden, was eine Erhöhung der elektrischen Solvatationskomponente mit sich bringt und auch der äußeren Solvatation im allgemeinen, da auch die Wirkung der aktiven Gruppen wahrscheinlich elektrischer Natur ist. Dafür spricht auch der große Temperaturfaktor dieser Systeme, der besonders beim Minimum auch noch darauf beruht, daß durch den gruppenbildenden Einfluß des p-Kresols die Dispergierung nicht so weit fortgeschritten ist. Da unter diesen Umständen auch die Wirkung des Elektrolyten noch fühlbar ist, wird die Verschiebung des Minimums nach höheren Konzentrationen verständlich, auch unter dem Einfluß einer in der gleichen Richtung wirkenden Temperaturerniedrigung.

Schließlich haben wir in einer Bestimmungsreihe den Einfluß von Elektrolytzusatz auf die Viskositätskurve als Funktion der Kresolkonzentration verglichen mit dem Einfluß der Seifenkonzentration, die beide den Dispersitätsgrad und die kolloiden Eigenschaften beeinflussen. Wir gingen dabei von dem Gedanken aus, daß der hinzugefügte Elektrolyt sicher vollständig dissoziiert ist und daß die Ionen unter solchen Umständen stark hydratisiert sind; nun kann man aber dieses Hydratationswasser als gebunden betrachten in dem Sinne, daß es nicht mehr zum Dispersionsmittel gezählt werden kann, sondern es ist, als ob es dem System entzogen wäre. Dadurch ist die Seife eigentlich nur in dem Rest des Wassers dispergiert und das System scheint entsprechend konzentrierter zu sein, wobei Angelescu und Ciortan nachgewiesen haben, daß mit der Seifenkonzentration die kolloiden Eigenschaften eine starke Steigerung erfahren. Um nun festzustellen, ob der ganze Einfluß des Elektrolytzusatzes auf dieser scheinbaren Konzentrationserhöhung des Systems beruht und wenn nicht, welcher Bruchteil wenigstens darauf zurückzuführen ist, haben wir einmal eine Bestimmungsreihe mit 0,22 n Natriumstearat durchgeführt (also eine um 10 Proz. konzentriertere Lösung) und anderseits für einige Elektrolytzusätze die scheinbare Konzentrationszunahme berechnet unter der Annahme, daß ein Ion etwa 20 Moleküle Wasser zu binden imstande ist, was natürlich nur eine Näherung darstellt, da wir den Einfluß der Temperatur auf die Hydratation außer acht gelassen haben. Diesen scheinbaren Konzentrationszuwachs haben wir dann auf Viskositätszunahme umgerechnet unter der Annahme eines zwischen 0,2 n und 0,22 n linearen Steigens der Viskosität mit der Konzentration. Die folgenden Tabellen XXXVIII—XLII geben diese Ergebnisse wieder.

Tabelle XXXVIII.
0,22 n Na-Stearat + o-Kresol.

Kresol-Konz. Proz.	η 70°	60°	50°	40°
—	1,50	1,53	1,59	—
1,27	1,92	2,84	6,45	—
2,68	1,81	2,16	2,98	4,93
5,23	1,84	1,92	2,00	2,09
7,75	2,07	2,19	2,30	2,42
10,15	2,32	2,51	2,70	2,90

Die Auswertung dieser Ergebnisse ist sehr lehrreich. Man sieht zunächst für Systeme in der Nähe des Kresolmaximums, daß die experimentell gefundene Viskosität größer ist und auch schneller wächst: ein Elektrolytzusatz hat also außer der scheinbaren Konzentrationserhöhung noch einen die Kresolwirkung begünstigenden Einfluß, den wir eben in der Entquellung und der mit der geringeren Löslichkeit begründeten geringeren Dispersion sehen: schon oben haben wir gesehen, daß der Kresolzusatz jede Verringerung des Dispersitätsgrades verstärkt an der Viskositätskurve widerspiegelt. In der Umgebung des Viskositätsminimums dagegen fällt auf, daß selbst diese

[12]) E. Angelescu und Ciortan, Kolloid-Z. 82, 164 (1938).

Tabelle XXXIX. 0,2n Na-Stearat + 0,02n NaCl (10%) + o-Kresol.

Kresol-Konzentration Proz.	η 70° ber.	70° beob.	60° ber.	60° beob.	50° ber.	50° beob.	40° ber.	40° beob.
—	1,44	1,42	1,46	1,48	1,49	1,54	—	—
1,25	1,69	2,15	2,23	3,88	4,12	11,50	—	—
2,60	1,67	1,81	1,87	2,30	2,49	3,40	3,38	6,20
5,20	1,76	1,72	1,82	1,78	1,87	1,86	1,93	1,94
7,70	1,96	1,92	2,05	2,04	2,15	2,13	2,24	2,24
10,10	2,18	2,14	2,35	2,36	2,50	2,53	2,68	2,72

Tabelle XL. 0,2n Na-Stearat + 0,04n NaCl (20%) + o-Kresol.

—	1,45	1,54	1,47	1,83	1,51	2,31	—	—
1,25	1,73	3,33	2,33	8,69	—	—	—	—
2,60	1,70	2,23	1,92	3,30	2,59	5,98	3,65	13,80
5,20	1,77	1,75	1,83	1,85	1,89	1,97	1,96	2,13
7,70	1,98	1,96	2,08	2,08	2,17	2,21	2,27	2,35
10,20	2,21	2,18	2,38	2,36	2,54	2,54	2,72	2,74

Tabelle XLI. 0,2n Na-Stearat + 0,06n NaCl (30%) + o-Kresol.

—	1,46	2,01	1,48	3,08	—	—	—	—
1,25	1,77	6,32	—	—	—	—	—	—
2,60	1,72	3,20	1,98	4,49	2,67	10,78	—	—
5,20	1,79	1,84	1,85	1,99	1,92	2,17	1,99	2,41
7,70	2,01	2,02	2,11	2,18	2,20	2,35	2,31	2,52
10,20	2,23	2,25	2,41	2,44	2,57	2,66	2,76	2,89

Tabelle XLII. 0,2n Na-Stearat + 0,08n NaCl (40%) + o-Kresol.

—	1,47	3,18	1,50	6,44	—	—	—	—
1,25	—	—	—	—	—	—	—	—
2,60	1,75	3,99	2,02	7,70	—	—	—	—
5,20	1,80	1,97	1,86	2,20	1,94	2,50	2,02	2,81
7,70	2,02	2,07	2,13	2,25	2,23	2,43	2,34	2,63
10,20	2,26	2,27	2,44	2,45	2,61	2,70	2,80	2,94

Rechnung, die keinen Anspruch auf große Genauigkeit machen kann, die Versuchsergebnisse erstaunlich gut wiedergibt; daraus ist wohl zu ersehen, daß unter diesen Umständen die Hauptwirkung, wenn nicht die Gesamtwirkung des Elektrolytzusatzes auf die scheinbare Konzentrationserhöhung zurückzuführen ist. Das wird verständlich, wenn man bedenkt, daß hier die größte Dispersion des Systems stattfindet und in Abwesenheit größerer Kolloidteilchen kein spezifischer Einfluß durch den Elektrolyt ausgeübt werden kann. Daß bei hohen Temperaturen und geringen Elektrolytzusätzen die berechnete Viskosität die gefundene sogar übertrifft, hängt wahrscheinlich damit zusammen, daß hier die Hydratation der Ionen geringer ist als von uns angenommen, vielleicht auch deshalb, weil nicht nur die stark hydratisierten Ionen die Mizellen entquellen, sondern auch die innerlich stark hydratisierten Mizellen der Hydratation der Ionen entgegenwirken.

Als Abschluß sei noch darauf hingewiesen, daß unsere Theorie der Seifenlösungen auch einige andere Ergebnisse zu deuten gestattet. Die von Angelescu und Popescu[13]) beobachtete Erhöhung der Gelatinierungstemperatur durch den Elektrolytzusatz hängt damit zusammen, daß dieser Zusatz mit dem Entquellen auch die Stabilität des Systems herabsetzt; die stärkere Wirkung der Natriumsalze ist mit der stärkeren Hydratisierung der Natriumionen und der geringeren inneren Solvatation der Natriumseifen zu erklären, die eine geringere Stabilität verursacht. Ebenso hängt die Erhöhung der Wärmetönung bei der Gelierung mit der verringerten Stabilität zusammen. Die Ergebnisse von Angelescu und Woinarosky[14]) über die Leitfähigkeit von kresolierten Seifenlösungen, nach denen die Leitfähigkeit beim Viskositätsminimum am größten ist, während sich das Viskositätsmaximum nicht an

[13]) E. Angelescu und D. M. Popescu, Kolloid-Z. **66**, 175 (1934).

[14]) E. Angelescu und Woinarosky, C. R. Acad. Sci. Roumanie **1**, 184 (1937); E. Angelescu, Atti del X Congresso Internazionale di Chimica Roma **2**, 77 (1938).

der Leitfähigkeitskurve spiegelt, zeigen, daß für die Leitfähigkeit der Lösung nicht die makroskopische Viskosität maßgebend ist, sondern die Wahrscheinlichkeit für einen Elektrizitätsträger, in einem gegebenen Augenblick vor sich einen freien Weg von bestimmter Länge zu finden. Im Vergleich mit Elektrolytlösungen mit Gelatinezusatz erlauben diese Ergebnisse den sicheren phänomenologischen Schluß, daß die Teilchen, die die Leitfähigkeit verursachen, von den für die Viskositätsänderung verantwortlich zu machenden Teilchen sicher verschieden sind. Das ist aber ein unmittelbarer Beweis für die Existenz der Mac Bain'schen Ionenmizelle, wahrscheinlich in der von Pauli veränderten Form: in einem solchen polydispersen System gibt es kleinere Teilchen, die stärker geladen sind, als ihnen im Durchschnitt entspricht, während für die Viskosität die größeren Teilchen verantwortlich sind. Die stärkere Ladung der kleineren Teilchen ist wohl auf die wegen der starken Krümmung größere Aktivität der Oberfläche und die größere Oberflächendissoziation zurückzuführen. Im Viskositätsminimum sind die Teilchen am kleinsten, also alle Moleküle dissoziationsfähig und auch am beweglichsten.

Nicht unerwähnt dürfen einige Ergebnisse von Thiessen und Spychalski[15]) bleiben. Diese Forscher untersuchen das Röntgenspektrum des Rückstandes bei der schnellen Ultrafiltration einer Seifenlösung und glauben daraus schließen zu können, daß die Seifenmizellen aus länglichen Aggregaten ohne Hydratationswasser bestehen, in denen die Seifenmoleküle senkrecht auf die Längsachse angeordnet sind. Wir glauben aber, daß aus dem Zustand der Seife im Ultrafiltrationsrückstand nicht auf den Zustand in der Lösung geschlossen werden darf, da sich in der für die Ultrafiltration nötigen Zeit ein neuer Gleichgewichtszustand einstellen kann, wobei noch die zum Herausnehmen des Rückstandes aus dem Filter und zum Teil auch die zur Aufnahme nötige Zeit berücksichtigt werden muß. Das erscheint um so wichtiger, als unsere Seifenlösungen sich den veränderten Versuchsbedingungen immer sehr schnell anpaßten. Wir sehen dagegen in ihren Ergebnissen einen Beweis dafür, daß bei weit fortgeschrittener Entquellung sich die Mizellen dem kristallinen Zustand nähern, was auch nach unserer Meinung durchaus richtig ist; die Form der Mizellen in diesem Zustand nach Thiessen und Spychalski erklärt sogar zwanglos das Zustandekommen von schwammartigen Aggregaten, die wegen der erhöhten Konsistenz nicht verschmelzen können und in ihren Poren eine große Menge Flüssigkeit aufnehmen können. In diesem Zusammenhang möchten wir noch darauf hinweisen, daß das von Fischer[16]) für die Gelatinierung gebrauchte Bild der Phasenumkehr einer näheren Deutung bedarf, da seine Bilder sich auf ein zweidimensionales System beziehen. In einem dreidimensionalen System ist aber auch nach der Gelatinierung das Wasser nicht die innere Phase in dem Sinne, daß es in eine Anzahl voneinander unabhängiger „Teilchen" getrennt wäre, sondern diese Wasserteilchen hängen noch miteinander zusammen wie zwei ineinander greifende Raumgitter (man denke an das Kristallgitter der Salze), so daß jetzt die beiden Phasen, Wasser und Seife, nicht die Rollen getauscht haben, sondern gleichberechtigt nebeneinander bestehen. Bemerkenswert ist noch, daß ein solches System nur dann stabil ist, wenn die Flüssigkeit das feste Gelgerüst benetzt: dieses Benetzen wird vermittelt durch die noch nach außen gekehrten aktiven Gruppen der Seife, so daß dieser Rest der Hydratation noch weiter eine Rolle spielt als Stabilisierungsfaktor des ganzen Systems.

Zusammenfassung.

Als Fortsetzung einer Reihe von Untersuchungen von Angelescu mit verschiedenen Mitarbeitern über das Verhalten der Viskosität von kresolierten Seifenlösungen wurde in dieser Arbeit der Einfluß eines gleichzeitigen Zusatzes von Kresol und Elektrolyt zu 0,2 n Lösungen von Kalium- und Natriumstearat untersucht unter Berücksichtigung der Temperatur, der Elektrolyt- und Kresolkonzentration und der Isomerie des Kresols. Die Ergebnisse wurden gedeutet auf Grund der Änderungen des Dispersitätsgrades und der Lyosorption. Im einzelnen wurden folgende Feststellungen gemacht:

1. Trotz der entgegengesetzten Wirkung auf Dispersitätsgrad und Lyosorption kompensieren sich die Wirkungen von Kresol und Elektrolyt nicht, sondern der Elektrolytzusatz steigert die Viskositätsänderungen unter der Kresolwirkung, ohne den Gang der Viskositätskurve zu ändern.

2. Dieses Ergebnis zeigt, daß die Wirkung dieser beiden Zusätze an verschiedenen Punkten angreift: der Kresolzusatz in den Mizellen, der Elektrolytzusatz im Dispersionsmittel.

[15]) Thiessen und Spychalski, Z. physik. Chem. **156**, 435 (1931).

[16]) M. Fischer, Laughlin und Hooker, Kolloid-Beih. **15**, 1 (1922).

3. Der Elektrolytzusatz entquillt erst die Mizellen, dann verringert er den Dispersitätsgrad des Systems; ein Teil seiner Wirkung ist auf die scheinbare Konzentrationserhöhung zurückzuführen, die dadurch hervorgerufen wird, daß das Hydratationswasser der Ionen nicht mehr zum Dispersionsmittel gezählt werden darf. Bei hoher Dispersion ist das die einzige Wirkung des Elektrolytzusatzes.

4. Die drei isomeren Kresole wirken qualitativ gleich, aber quantitativ verschieden; p-Kresol hat in jeder Hinsicht die stärkste Wirkung, da es infolge seiner Neigung zur Gruppierung mit erhöhten elektrischen Massenmomenten die Lyosorption stark begünstigt; o-Kresol hat die schwächste, m-Kresol eine mittlere Wirkung.

5. Es wird eine allgemeine Theorie der Wirkung von Kresol und Elektrolytzusatz gegeben, die als wesentlichen Punkt die Trennung der drei Hauptkomponenten der Solvatation auf Grund einer neuen grundsätzlichen Unterscheidung zwischen Lösungsmittel und dispergierter Phase aufweist. Diese Theorie in Verbindung mit dem verschiedenen Verhalten von Natrium- und Kaliumseifen gegenüber den verschiedenen Solvatationskomponenten gestattet auch eine Erklärung der Temperaturwirkung. Die Theorie steht auch mit anderen Beobachtungen im Einklang.

Aus dem Laboratorium für Zellulosechemie der Technischen Hochschule zu Tokio, Japan.

Über das elektrokinetische Potential von Zellulose und deren Derivaten.

Von K. Kanamaru und T. Takada (Tokio, Japan).

(Eingegangen am 14. November 1939)

In einer früheren Untersuchung[1]) ist das elektrokinetische Potential von Zellulose und deren Derivaten von einem der Autoren (Kanamaru) nach der Strömungspotentialmethode bestimmt worden.

Da aber das damals als Elektrometer zur Messung des Strömungspotentials verwendete Quadrantelektrometer zu empfindlich gegen Erschütterungen war und es sich damit nicht bequem arbeitete, so daß die nach dieser Methodik bestimmte Größe des ζ-Potentials hinsichtlich ihrer Genauigkeit wenig zuverlässig war, so blieben diese Ergebnisse an Hand einer noch exakteren Methodik nachzuprüfen. So wurde später in unserem Laboratorium zu diesem Zwecke ausschließlich ein Tetrodenelektrometer mit gutem Erfolg benutzt.

In der vorliegenden Mitteilung wollen wir die Versuchsergebnisse, die bei den späteren Untersuchungen des ζ-Potentials von Zellulose und deren verschiedenen Derivaten im Zusammenhang mit der zeitlichen Veränderung des ζ-Potentials an Hand der neueren Meßmethodik erhalten wurden, zusammenstellen, um damit die früheren Ergebnisse zu ergänzen und eventuell zu bestätigten.

[1]) K. Kanamaru, J. Cellulose Inst. Japan **7**, 15 (1931).

Experimenteller Teil

1. Die untersuchten Präparate.

a) Standardzellulose. Die amerikanischen Baumwollfasern wurden nach dem von einem der Verfasser früher mitgeteilten Verfahren[2]) gereinigt.

b) Gereinigte Ramiefasern. Die Rohfasern wurden mittels der gewöhnlich benutzten Cross- und Bevan'schen Chlorierungsmethode gereinigt.

c) Kunstseidenzellstoff. Der Kunstseidenzellstoff im Handel („Kipawa") wurde wiederholt mit kochendem Wasser gewaschen, dann mit Alkohol und schließlich mit Äther extrahiert.

d) Viskosekunstseide. Die gewöhnliche Viskosekunstseide im Handel wurde wiederholt mit kochendem destilliertem Wasser, dann mit Alkohol und schließlich mit Äther gewaschen.

e) Azetylzellulose.

α) Faserige Triazetylzellulose (Essigsäuregehalt 61,5 Proz.). 15 g gereinigte Ramiefasern, die vorher mit Eisessig befeuchtet waren, wurden mit Essigsäureanhydrid (320 g) — Benzol (90 g) unter Zufügung von H_2SO_4 (2,2 g) als Katalysator bei 40° C azetyliert, bis sich ein chloroformlösliches Produkt gebildet hatte.

[2]) K. Kanamaru, J. Cellulose Inst. Japan **6**, 261 (1930).

Die Fasern wurden dann mit Alkohol und endlich mit Wasser gewaschen.

β) Faserige Triazetylzellulose „stabilisiert" (Essigsäuregehalt 61,4 Proz.).

Die in der obigen Weise erhaltenen Fasern wurden dreimal mit kochendem Äthylalkohol (jedesmal 5 Stunden) gewaschen.

γ) Diazetylzellulose (Cellit) hochviskos,
niedrigviskos,
mittelviskos.

Es wurden dazu technische Proben (Cellit) der I. G. benutzt.

f) Nitrozellulose. Die Präparate der Nitrozellulose mit variierendem Stickstoffgehalt wurden nach dem früher von uns mitgeteilten Verfahren durch Nitrierung der gereinigten Ramiefasern mit Nitriergemischen geeigneter Zusammensetzung hergestellt und stabilisiert (vgl. Kolloid-Z. **84**, 42, 1938.)

Alle obengenannten Proben wurden tagelang elektrodialysiert, nachdem sie gut mit Wasser gewaschen worden waren, um sie von elektrolytischen Verunreinigungen erschöpfend zu befreien.

2. Wasser:

Das gewöhnliche destillierte Wasser wurde unter Anwendung eines Kühlers aus Zinn und eines Auffangsgefäßes aus Quarz zweimal destilliert (und zwar das erstemal unter Zusatz von H_2SO_4 und Permanganat, das zweitemal das Destillat davon unter Zusatz von Baryt-Hydrat) und zuletzt von Kohlensäure befreit. Seine spezifische Leitfähigkeit betrug $1{,}0—1{,}2 \cdot 10^{-6}$ Mho.

3. Die Bestimmung des Strömungspotentials und der spezifischen Leitfähigkeit.

Das ζ-Potential wurde nach der Strömungspotentialmethode bestimmt. Zur Messung des Strömungspotentials und der spezifischen Leitfähigkeit diente die von uns früher schon angegebene Anordnung[3]).

Das Strömungspotential H wurde mindestens acht- bis zehnmal bei verschiedenem Druck P gemessen und die durchschnittlichen Ergebnisse für den Wert (H/P) zur Ausrechnung des ζ-Potentials verwendet. Bei der Leitfähigkeitsmessung ist eben, wie wir früher erwähnt haben, die Frage, welcher Wert der spezifischen Leitfähigkeit des Wassers für die Berechnung des ζ-Potentials in Betracht kommt, d. h. also, ob der vor, während oder nach der Wasserströmung gemessene Wert als spezifische Leitfähigkeit einzusetzen ist. Bei der vorliegenden Arbeit wurde hierfür wie früher der Wert der Leitfähigkeit $\varkappa_s$ während der Wasserströmung herangezogen unter der Annahme, daß dann die Messung der Leitfähigkeit möglichst unter den gleichen Bedingungen, bei denen das Strömungspotential bestimmt wurde, ausgeführt wird. Zur Bestimmung der Widerstandskapazität C der Zelle wurde als Eichflüssigkeit 0,1 normale KCl-Lösung benutzt, und der Widerstand der mit der KCl-Lösung gefüllten Zelle wurde bei 20° C gemessen.

4. Die Ausrechnung des Wertes für das ζ-Potential.

Aus den erhaltenen Ergebnissen für den Wert (H/P) und die spezifische Leitfähigkeit $\varkappa_s$ wurde das ζ-Potential nach der bekannten Smoluchowski-Helmholtz'schen Gleichung

$$\zeta = \frac{4\pi\eta}{D} \cdot \varkappa_s \cdot \frac{H}{P}$$

errechnet, in der η den Koeffizienten der inneren Reibung und D die Dielektrizitätskonstante bedeutet. Wenn H und ζ in Millivolt, P in Zentimeter Quecksilbersäule und $\varkappa_s$ in reziproken Ohm ausgedrückt werden, so erhält man für

$$\zeta = 8{,}476 \cdot 10^8 \cdot \frac{\eta \cdot \varkappa_s}{D} \cdot \frac{H}{P} \text{ (mV)}.$$

Dabei wurden als Werte von η bzw. D die in den International Critical Tables angegebenen Zahlen bzw. die von G. Åkerlöf früher mitgeteilten benutzt.

An einem Beispiel sei die Ausrechnung des Wertes für das ζ-Potential aus den experimentellen Ergebnissen erläutert:

Präparat: Gereinigte Ramiezellulose (2 Stunden nach dem Eintauchen in Wasser). Temperatur 25° C; $D = 78{,}49$; $\eta = 0{,}00894.p$; $\varkappa_s = 14{,}44 \cdot 10^6$.

Druck P (cm Hg)	Strömungspotential H (mV)	H/P (mV/cmHg)
2,18	35,90	16,47
2,15	34,92	16,39
2,09	34,12	16,32
2,04	33,60	16,47
2,00	32,45	16,23
1,96	31,88	16,27
	Durchschnitt = (—)	16,36

$\gamma = -8{,}476 \cdot 10^8 \cdot 0{,}00894/78{,}49 \cdot 16{,}36 \cdot 14{,}44 \cdot 10^{-6}$
$\zeta = -22{,}79$ mV.

[3]) K. Kanamaru, T. Takada und K. Aikawa, Kolloid-Z. **83**, 288 (1938).

Die auf diese Weise an verschiedenen Präparaten erhaltenen Ergebnisse für das ζ-Potential sind in Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I.

	Zeit nach dem Eintauchen der Probe in Wasser Std.	Min.	$\varkappa_S$ in Mho	H/P in mV/cmHg	ζ/Potential in mV
Standardzellulose (aus Baumwollfasern).					
$S=1{,}119$		30	$5{,}949 \cdot 10^{-6}$	77,35	44,39
	1	20	$6{,}138 \cdot 10^{-6}$	69,55	41,18
	2		$6{,}139 \cdot 10^{-6}$	66,24	39,69
	2	30	$6{,}716 \cdot 10^{-6}$	61,27	39,69
	3	30	$7{,}370 \cdot 10^{-6}$	55,61	39,53
	4	30	$7{,}497 \cdot 10^{-6}$	56,00	39,48
	22	55	$7{,}539 \cdot 10^{-6}$	52,00	37,82
	24		$7{,}621 \cdot 10^{-6}$	51,21	37,65
Gereinigte Ramiezellulose (Probe A).					
$C=1{,}133$		10	$5{,}020 \cdot 10^{-6}$	47,18	22,85
	1		$5{,}356 \cdot 10^{-6}$	44,19	22,83
	2	30	$5{,}300 \cdot 10^{-6}$	43,25	22,11
	4		$5{,}455 \cdot 10^{-6}$	40,05	21,07
	5		$5{,}432 \cdot 10^{-6}$	43,86	22,98
	6	5	$5{,}530 \cdot 10^{-6}$	42,27	22,55
	23	50	$5{,}282 \cdot 10^{-6}$	38,93	19,84
	25	15	$5{,}455 \cdot 10^{-6}$	38,90	20,47
Gereinigte Ramiezellulose (Probe B).					
$C=1{,}245$	1		$14{,}45 \cdot 10^{-6}$	16,67	23,23
	2		$14{,}44 \cdot 10^{-6}$	16,36	22,79
	3	10	$14{,}44 \cdot 10^{-6}$	15,84	22,06
	4	10	$14{,}19 \cdot 10^{-6}$	16,16	22,11
	5	45	$14{,}25 \cdot 10^{-6}$	15,57	21,40
	24	45	$13{,}71 \cdot 10^{-6}$	13,43	17,78
	25	45	$13{,}53 \cdot 10^{-6}$	12,75	16,64
Kunstseidenzellstoff im Handel (Kipawa).					
$C=1{,}835$		40	$26{,}25 \cdot 10^{-6}$	7,05	17,86
	1	27	$25{,}62 \cdot 10^{-6}$	5,98	14,78
	2	20	$25{,}72 \cdot 10^{-6}$	5,68	14,09
	3	30	$25{,}72 \cdot 10^{-6}$	5,31	13,17
	4	35	$26{,}36 \cdot 10^{-6}$	5,07	12,89
	5	55	$25{,}51 \cdot 10^{-6}$	5,18	12,75
	23	45	$27{,}48 \cdot 10^{-6}$	4,78	12,56
	25	15	$27{,}13 \cdot 10^{-6}$	4,67	12,22
Viskoseseide im Handel (Probe A).					
$C=2{,}645$	2	5	$6{,}984 \cdot 10^{-5}$	2,185	13,32
	4	5	$7{,}187 \cdot 10^{-5}$	2,068	131,4
	6	5	$7{,}427 \cdot 10^{-5}$	1,988	13,05
	24	5	$7{,}217 \cdot 10^{-5}$	1,809	11,55
	25	10	$7{,}306 \cdot 10^{-5}$	1,697	10,96
Viskoseseide (Probe B).					
$C=2{,}650$		45	$4{,}937 \cdot 10^{-5}$	2,876	15,02
	1	30	$4{,}917 \cdot 10^{-5}$	2,399	12,50
	2		$4{,}700 \cdot 10^{-5}$	2,318	11,53
	3	40	$4{,}857 \cdot 10^{-5}$	1,781	9,16
	5	35	$5{,}570 \cdot 10^{-5}$	1,193	7,04
	24		$5{,}421 \cdot 10^{-5}$	$0{,}965_4$	5,54
	25	10	$5{,}644 \cdot 10^{-5}$	$0{,}926_3$	5,54

Tabelle I (Fortsetzung).

	Zeit nach dem Eintauchen der Probe in Wasser Std.	Min.	$\varkappa_S$ in Mho	H/P in mV/cmHg	ζ/Potential in mV
Faserige Triazetylzellulose (Probe A).					
$C=1{,}311$		40	$4{,}419 \cdot 10^{-6}$	86,16	36,70
	1		$4{,}600 \cdot 10^{-6}$	79,61	35,32
	1	50	$4{,}600 \cdot 10^{-6}$	82,31	36,52
	2	15	$4{,}419 \cdot 10^{-6}$	75,91	32,36
	3	50	$4{,}413 \cdot 10^{-6}$	76,66	32,90
	28	40	$2{,}405 \cdot 10^{-6}$	143,6	33,31
	30		$2{,}405 \cdot 10^{-6}$	142,3	33,01
Faserige Triazetylzellulose „stabilisiert" (Probe B).					
$C=1{,}350$		20	$1{,}817 \cdot 10^{-6}$	195,0	31,29
	2		$3{,}282 \cdot 10^{-6}$	94,71	27,45
	4		$3{,}471 \cdot 10^{-6}$	83,15	25,49
	6		$3{,}471 \cdot 10^{-6}$	79,70	24,43
	22		$4{,}175 \cdot 10^{-6}$	51,33	18,93
Cellit (hochviskos).					
$C=2{,}219$	1		$20{,}08 \cdot 10^{-6}$	19,34	37,45
	2	45	$11{,}95 \cdot 10^{-6}$	31,89	36,76
	6	5	$18{,}98 \cdot 10^{-6}$	20,66	37,83
	25	40	$18{,}60 \cdot 10^{-6}$	20,39	36,58
Cellit (mittelviskos).					
$C=1{,}632$		30	$8{,}98 \cdot 10^{-6}$	43,98	38,10
	2	30	$12{,}21 \cdot 10^{-6}$	30,08	35,43
	3	45	$12{,}30 \cdot 10^{-6}$	30,55	36,24
	4	50	$12{,}16 \cdot 10^{-6}$	31,91	37,43
	6		$11{,}57 \cdot 10^{-6}$	32,38	36,30
	23	5	$9{,}79 \cdot 10^{-6}$	38,88	36,72
Cellit (niedrigviskos).					
$C=1{,}537$	1	30	$5{,}17^9 \cdot 10^{-6}$	89,35	44,62
	4	5	$5{,}88^9 \cdot 10^{-6}$	68,91	39,13
	5	40	$5{,}51_1 \cdot 10^{-6}$	72,20	38,38
	6	30	$5{,}45_5 \cdot 10^{-6}$	74,42	39,16
	25	40	$4{,}51_3 \cdot 10^{-6}$	85,48	37,21
Nitrozellulose (Stickstoffgehalt = 13,52 Proz.).					
$C=0{,}4107$	5	30	$2{,}376 \cdot 10^{-6}$	48,31	12,17
	25		$2{,}461 \cdot 10^{-6}$	46,03	12,01
	30		$2{,}516 \cdot 10^{-6}$	45,66	12,17
Nitrozellulose (Stickstoffgehalt = 13,37 Proz.).					
$C=0{,}5625$	6		$3{,}063 \cdot 10^{-6}$	38,68	12,55
	25		$2{,}834 \cdot 10^{-6}$	37,13	11,11
	30		$2{,}842 \cdot 10^{-6}$	36,81	11,08
Nitrozellulose (Stickstoffgehalt = 12,83 Proz.).					
$C=0{,}4301$	6		$4{,}362 \cdot 10^{-6}$	26,22	12,12
	25		$4{,}938 \cdot 10^{-6}$	21,19	11,08
	30		$5{,}120 \cdot 10^{-6}$	20,09	10,88
Nitrozellulose (Stickstoffgehalt = 12,00 Proz.).					
	5		$3{,}065 \cdot 10^{-6}$	41,35	13,42
	25		$2{,}893 \cdot 10^{-6}$	36,15	11,08
	30		$2{,}634 \cdot 10^{-6}$	36,15	10,08

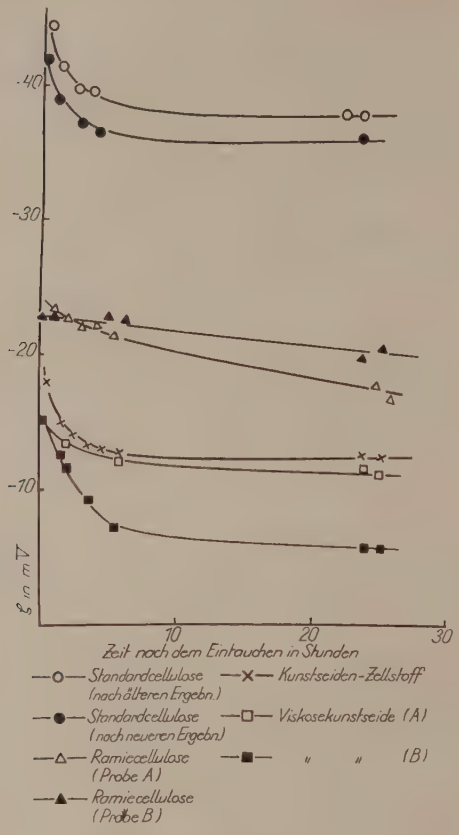


Fig. 1

In Fig. 1 sind die Ergebnisse für das ζ-Potential und dessen zeitliche Veränderung von einigen typischen Zellulose- und Hydratzelluloseproben dargestellt.

Das nach der neueren Meßmethodik erhaltene ζ-Potential der aus amerikanischen Baumwollfasern hergetsllten Standardzellulose beträgt 42—38 mV, also den Wert (42—36 mV), der mit dem früher von Kanamaru (loc. cit.) erhaltenen Resultat beinahe gleich ist.

Daß der beinahe gleiche Wert des ζ-Potentials für die Baumwollzellulose trotz der Verschiedenheit der Vorgeschichte der als Rohmaterial benutzten Baumwollfasern und der für diese Messung verwendeten Meßmethodik erhalten wird, wenn sie nur sorgfältig gereinigt worden ist, weist darauf hin, daß sich der Wert von ca. 40 mV als der reproduzierbare Wert des ζ-Potentials für Standardzellulose erweist.

Das ζ-Potential der gereinigten Ramizellulose liegt, wie aus Fig. 1 ersichtlich ist, niedriger im Vergleich mit der aus Baumwollfasern hergestellten Standardzellulose.

Ob dies auf der (qualitativen bzw. quantitativen) Verschiedenheit der in kleinen Mengen zurückgehaltenen Verunreinigung in den beiden Faserarten oder noch gründlicher auf der Ungleichheit der chemischen Eigenschaften dieser beiden Zellulosearten beruht, kann noch nicht definitiv beantwortet werden.

Das ζ-Potential des gereinigten Kunstseidenzellstoffs liegt im Vergleich mit den obigen beiden Zelluloseproben noch niedriger, während die zeitliche Abnahme eher etwas stärker ist.

Im Vergleich mit der nativen Zellulose zeigt die Hydratzellulose im allgemeinen ein viel niedrigeres Potential. So liegt z. B. das ζ-Potential der gereinigten Viskosekunstseide in der Nähe von 10 mV.

In Fig. 2 sind die Ergebnisse für die Veränderung des ζ-Potentials von Hydratzelluloseproben (merzerisierte Ramiezellulose und Viskosekunstseide) mit denen der daraus durch die Erhitzungsbehandlung derselben in Glyzerin auf höhere Temperatur erhaltenen Zellulose sowie nativer Zellulose (Standardzellulose) zusammengestellt.

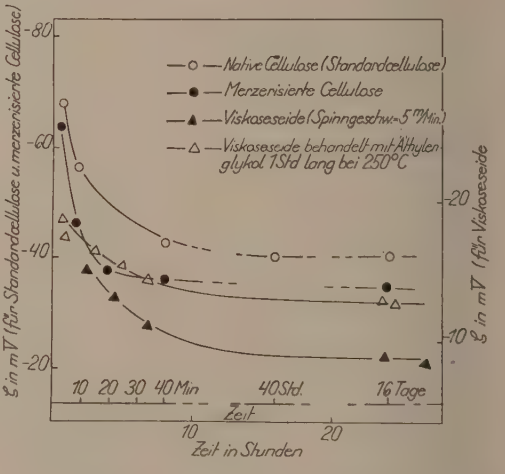


Fig. 2

Die Deutung dieser Versuchsergebnisse ist schon in einer der vorangehenden Mitteilungen erwähnt worden[4]).

In Fig. 3 sind die Ergebnisse für einige Zelluloseesterproben dargestellt.

[4]) K. Kanamaru und T. Takada, Z. physik. Chem. Abt. A **184**, 179 (1939).

Es ist hier zu berücksichtigen, daß die im esterisizierten Produkt als Verunreinigung in geringen Mengen vorhandene Mineralsäure (insbesondere Schwefelsäure), die von der zur Esterifizierung von Zellulose als Katalysator benutzten Mineralsäure in der inneren Struktur der Ester hartnäckig zurückblieb, auf das ζ-Potential einen großen Einfluß ausübt, und zwar eine starke Erniedrigung des letzteren bewirkt. Dieses hohe ζ-Potential der Nitrozellulose wird aber durch die „Stabilisierungsbehandlung" derselben stark erniedrigt, und zwar zu einem Wert, der als das Potential der als Rohmaterial für die Nitrierung benutzten Baumwollzellulose niedrig ist.

In ganz analoger Weise wird auch das hohe ζ-Potential der nicht stabilisierten Triazetylzellulose durch Stabilisieren derselben erniedrigt.

Das anfängliche ζ-Potential, d. h. das Potential gleich nach dem Eintauchen der Probe in Wasser ζ_0 liegt also in der Regel um so niedriger, je höher der Esterifizierungsgrad ist.

Das ζ-Potential von Azetylzellulose liegt jedoch im allgemeinen etwas höher, als man erwartet. Der Grund dafür dürfte wohl darin liegen, daß noch eine sehr geringe Menge Schwefelsäure sogar nach der angeblichen Stabilisierungsbehandlung der Azetylzellulose sehr hartnäckig in der inneren Struktur zurückgeblieben ist. Wenn man die letzte Spur von H_2SO_4 noch vollständiger entfernen kann, so muß das ζ-Potential der Azetylzellulose noch weiter erniedrigt werden, und zwar zu dem Wert, der niedriger ist als das ζ-Potential der als Rohmaterial für die Azetylierung benutzten Ramiefasern.

Darüber sind die Untersuchungen jetzt im Gang, und es wird später Ausführliches mitgeteilt werden.

Werden die Diazetate verschiedener Viskositäten miteinander verglichen, so ergibt sich, daß die relative Abnahme des ζ-Potentials $\left(\frac{\zeta_0 - \zeta_\infty}{\zeta_0}\right)$ der Azetate um so größer ist, je niedriger ihre Viskosität ist.

Wird die plausible Annahme zugrunde gelegt, daß ein Azetat um so niedriger viskos ist, je stärkere Hydrophilität es zeigt, dürfte diese Tatsache an Hand der Theorie[5]) des einen der Verfasser über die Lyophilie der festen Phase gut erklärbar sein, wonach der Wert ein Maß für die Lyophilität sein soll.

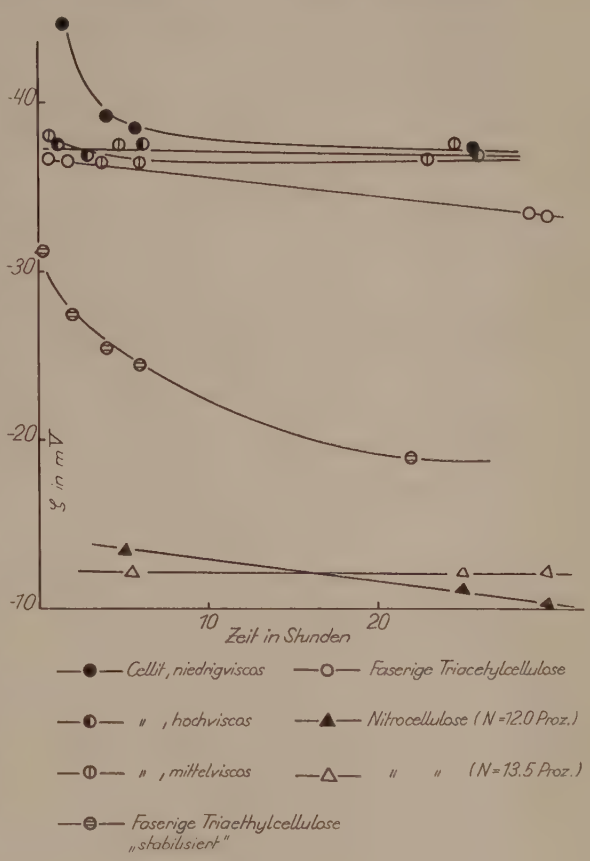


Fig. 3

Zusammenfassung.

Es wurden die Versuchsergebnisse zusammengestellt, die bei den späteren Untersuchungen in unserem Laboratorium über das ζ-Potential von Zellulose in deren verschiedenen Derivaten im Zusammenhang mit der zeitlichen Veränderung des ζ-Potentials an Hand der neueren Meßmethodik erhalten wurden, um damit die früheren Ergebnisse zu ergänzen.

[5]) K. Kanamaru, Kolloid-Z. **77**, 351 (1936); K. Kanamaru und S. Ueno, Kolloid-Z. **79**, 77 (1936); K. Kanamaru, T. Takada und K. Maeda, Kolloid-Z. **84**, 42 (1938).

Aus der Kolloid-Abteilung des Physikalisch-chemischen Institutes der Universität Leipzig.

Sedimentvolumina und Sedimentationsgeschwindigkeit von polydispersen Kaolin-, Quarz- und Bodenpulvern in Elektrolytlösungen, I.

Von G. G. Kandilarow (Sofia, Bulgarien) *). (Eingegangen am 9. Okt. 1939)

Theoretischer Teil.

E. Ramann[1]) hat den Gedanken zum Ausdruck gebracht, daß die Erforschung vieler chemischer und dispersoid-physikalischer Probleme in komplizierten natürlichen Böden erst dann auf einer sicheren Basis beruhen kann, wenn die Verhältnisse in den einzelnen Bodenbestandteilen an Hand typischer Beispiele wohldefinierter Proben der reinen Stoffe erkannt sind. Als solche wurden zunächst Proben aus fein gemahlenem Quarz gewählt, welche die chemisch schwächer aktiven Bodenbestandteile vertreten und die künstlichen Permutite als Vertreter der chemisch aktiveren Komponente der Bodensilikate. Nach dem Tode Ramanns haben seine Mitarbeiter K. Krauss, H. Sallinger, M. Storz†, J. A. Hanley eine Reihe von Arbeiten publiziert, welche sich vor allem mit der Sedimentation vollkommen reiner Quarzsuspensionen beschäftigen[2]). Später stellten andere Autoren, so P. Tuorila[3]), P. Szigeti[4]), A. Renold[5]) u. a., Untersuchungen über Permutite, reine Tone usw. an.

Sowohl die Sedimentation der Bodenteilchen als auch die damit verbundenen Fragen, als da sind: Entstehung gröberer Bodenteilchen, Beibehaltung der Bodenfeuchtigkeit usw., die eine große praktische und theoretische Bedeutung haben, sind bereits Gegenstand zahlreicher und vielseitiger Forschungen gewesen.

Trotzdem erschien es von Interesse, das Studium der Sedimentation der Bodenteilchen von einem ganz neuen Standpunkt aus in Angriff zu nehmen.

Bekanntlich ist das Volumen des Sedimentes aus einer Suspension immer größer als zu erwarten gewesen wäre, wenn die Sedimentteilchen sich dicht aneinander geschlossen hätten. Diese Erscheinung wurde von W. Spring, P. Pawlow[6]) und anderen beobachtet. Wo. Ostwald und Haller[7]) haben gründlich die Veränderungen der Sedimentvolumina verschiedenartiger Suspensionen in organischen Flüssigkeiten studiert. Sie nehmen als eine Erklärungsmöglichkeit an, daß eine derartige Vergrößerung des Volumens, wie bei einer Solvatisation, die bei stark dispergierten Systemen beobachtet wird, auf Adsorption einer bestimmten Flüssigkeitsmenge zurückzuführen ist. Infolgedessen vergrößert sich sowohl das Volumen der einzelnen Teilchen als auch das Gesamtvolumen des Sedimentes. Aber auch eine verschieden lockere Lagerung der Teilchen in verschiedenen Dispersionsmitteln wurde von Ostwald und Haller festgestellt und photographiert.

Anderseits hat A. von Buzágh die Tatsache festgestellt, daß das Sedimentvolumen und das Haftvermögen[8]) lyophober Pulver mit polyedrischen Teilchen (z. B. Quarz) symbat gehen[9]). Deshalb findet er es begreiflich, daß die Änderungen der Sedimentvolumina körniger Teilchen nach Art von Quarz darauf zurückzuführen sein können, daß aus irgendeinem Grunde Änderungen im Haftvermögen eingetreten sind[10]).

Die Erklärungen von Ostwald und Buzágh über die Natur dieser Erscheinung widersprechen sich nicht; im Gegenteil ergänzt die zweite die erste in einem besonderen Falle, nämlich, wenn

*) Deutsch bearbeitet von H. Kauffmann (Leipzig).

[1]) E. Ramann, Kolloid-Beih. Sonderheft **25**, 280 (1927).

[2]) E. Ramann, Sonderheft, loc. cit.

[3]) P. Tuorila, Kolloid-Beih. **27**, 44 (1928).

[4]) P. Szigeti, Kolloid-Beih. **38**, 99 (1933).

[5]) A. Renold, Kolloid-Beih. **43**, 1 (1935).

[6]) W. Spring, P. Pawlow und andere, Kolloid-Z. **42**, 118 (1927).

[7]) Wo. Ostwald und Haller, Kolloid-Beih. **29**, 354 (1929).

[8]) Vor etwa 10 Jahren hat A. von Buzágh in die Kapillarchemie den Begriff Haftvermögen eingeführt (Kolloid-Z. **47**, 370, 1929). Dieses ist als eine Größe definierbar, welche proportional der sog. Haftzahl ist, d. h. der Anzahl der Teilchen, welche entgegen der Erdanziehung auf der Flächeneinheit einer Oberfläche in möglichst gleicher chemischer Zusammensetzung haften können. Anderseits kann man das Haftvermögen bzw. die Haftzahl durch den Sinus des Winkels messen, um den dieselbe Ebene geneigt werden müßte, um die Teilchen zum Abreißen zu bringen — also den Sinus des Abreißwinkels. In einer Reihe von Veröffentlichungen hat A. von Buzágh gezeigt, daß das Haftvermögen der mikroskopischen Teilchen von ihrer Größe, der Art und Konzentration der gelösten Stoffe, der Temperatur usw. abhängig ist. Siehe Kolloid-Z. **47**, 370 (1929); **51**, 105, 230; **52**, 46; **53**, 294 (1930); **76**, 2 (1936); **79**, 156 (1937); **84**, 16 (1938); Kolloid-Beih. **32**, 114 (1930); mit Z. Szabó, Kolloid-Z. **83**, 139 (1938); mit K. Dux, Kolloid-Z. **83**, 279 (1938).

[9]) A. von Buzágh, Kolloidik (Leipzig und Dresden 1936), 171.

[10]) A. von Buzágh, Kolloid-Z. **79**, 156 (1937).

bei Adsorption der Flüssigkeit von den Sedimenten keine chemischen Kräfte mitwirken.

Die vorliegende Arbeit stellt eine Untersuchung über die Änderung des Sedimentvolumens der beiden wesentlichsten Komponenten der Bodenteilchen dar in Abhängigkeit von chemischer Beschaffenheit, Wertigkeit und der Konzentration gewisser Ionen. Aus den Ergebnissen lassen sich weitere Schlüsse auf den Einfluß dieser Änderungen auf die Eigenschaften des Bodens selbst ziehen.

Entsprechend der oben zitierten Auffassung Ramanns wurde folgender Arbeitsplan aufgestellt:

Zunächst werden Suspensionen von reinen, wohldefinierten Stoffen untersucht, weiterhin Gemische derselben und endlich Bodenproben in ihrem Verhalten beobachtet.

Als wohldefinierte Stoffe wurden Quarz und Kaolin gewählt, beide in Form von fein verriebenen Pulvern. Diese bilden die wichtigsten Bestandteile des Bodens und vertreten vom kapillarchemischen Standpunkte aus zwei ganz entgegengesetzte Typen: Das Quarzpulver ist vorzugsweise äußerlich dispergiert, während das Kaolin eine stark entwickelte innere Oberfläche besitzt, welche selbstverständlich vielfältigen Oberflächenreaktionen ausgesetzt ist (Wasserbindung, Umtauschreaktionen usw.). So besitzt z. B. nach H. Pallmann[11]) ein Mol-Würfel des innen kompakten Quarzes eine Oberfläche von 48 qcm, während der Quellton im Idealfalle den Grenzflächenreaktionen pro Mol mehr als 10^6 qcm darbieten kann.

Endlich wurden die Beobachtungen auf die Klärung der Frage ausgedehnt, ob zwischen der Haftzahl einerseits und der Sedimentationsgeschwindigkeit anderseits irgendein Parallelismus besteht.

Experimenteller Teil.

A. Bestimmung der Sedimentvolumina. Beschreibung der Methode.

Die Bestimmung der Sedimentvolumina wurde folgendermaßen ausgeführt.

Es wurde gearbeitet mit einigen Reihen sehr genau kalibrierter Reagensgläser von je 10 und 15 ccm Inhalt und 1 cm Durchmesser[12]). Es ist anzunehmen, daß beim Arbeiten mit größeren Volumina die Ablesefehler kleiner ausfallen würden. Dies ist aber nur bis zu einer gewissen Grenze möglich, weil nachher als Folge des hypsometrischen Effektes neue Fehlerquellen auftreten.

Gleichzeitig bereitete ich mir Salzlösungen von verschiedenen Konzentrationen vor, welche in Flaschen aus Jenaer Glas mit eingeschliffenem Glasstopfen aufbewahrt wurden. Diese Lösungen wurden durch entsprechende Verdünnung einer Salzlösung von bekannter Konzentration erhalten.

Die auf 0,0001 g genau abgewogenen Substanzmengen wurden mittels eines Spatelchens und einer Federfahne in die graduierten Probegläser eingebracht, worauf mit Hilfe einer Vollpipette je 10 ccm der entsprechenden Lösung eingefüllt wurden. In die erste Eprouvette kam 10 ccm reines destilliertes Wasser. Die Genauigkeit, mit welcher die Bestimmung der Sedimentvolumina nach Ostwald und Haller durchführbar ist, liegt bei $\pm$ 5 Proz. Nachher wurde Pulver und Flüssigkeit mit Hilfe eines Aluminiumdrahtes eine Minute lang vermischt. Endlich wurden die mit Gummistöpseln verschlossenen Reagensgläser unbeweglich in einen Thermostaten[13]) gestellt.

Die Sedimentation verlief bei einer konstanten Temperatur von etwa 25° C. Nach einer bestimmten Zeit — gewöhnlich nach 24 Stunden — wurden vorsichtig die einzelnen Gläser daraus entnommen und das Volumen mit einer Genauigkeit von 0,1 ccm abgelesen.

Um Parallaxenfehler zu vermeiden, geschah das Ablesen mit Hilfe eines kleinen Stativs mit einem senkrechten unbeweglichen Spiegel. Das Glas wurde vor das Spiegelchen gebracht und mit Hilfe einer Lupe abgelesen, wenn das Niveau des Sedimentes und dessen Spiegelbild sich vollständig deckten. Das Herausnehmen der Gläser aus dem Thermostaten und Ablesen muß sehr genau und vorsichtig geschehen, weil sonst leicht infolge der Erschütterung ein schwaches Fallen des Niveaus eintritt.

Wie bereits oben erwähnt, wurden zu Anfang die Sedimentvolumina von Kaolin- und Quarzsuspensionen in Lösungen verschiedenartiger Salze beobachtet.

Der Einfluß verschiedener Ionen auf das Sedimentvolumen monodisperser Quarzsuspensionen in gewissen Salzlösungen ist bekannt[17])[21]), während der Einfluß der Kationen und Anionen auf das Sedimentvolumen polydisperser Kaolin- und Quarzsuspensionen in Lösungen von NaCl, Na_2SO_4, $CaCl_2$ und $AlCl_3$ bereits von mir bearbeitet wurde. Es wurden also Salze mit ein-, zwei- und dreiwertigen Kationen und Anionen gewählt.

In der folgenden Arbeit werden die Ergebnisse der Beobachtung der Sedimentvolumina: 1. von Kaolinsuspensionen, 2. von Quarzsuspensionen, 3. von in verschiedenem Verhältnis mit Kaolin gemischten Quarzpulvern und 4. einige Versuche mit Bodenproben in Na_2SO_4- und $CaCl_2$-Lösungen angegeben.

[11]) H. Pallmann, Zur physikalischen Chemie des Bodens. (Vortrag am Erdbaukurs der Eidgen. Technischen Hochschule Zürich 1938.)

[12]) Die Kalibrierung wurde durch das Abwägen eines entsprechenden Volumens reinen Quecksilbers vorgenommen. Um die Fehler zu beseitigen, die durch den Meniskus entstehen können, schüttet man etwas Sublimatlösung obenauf, wodurch der Meniskus verschwindet und das Ablesen genauer erfolgt (Kohlrausch).

[13]) Die verwendete Apparatur war ein Wasserthermostat mit elektrischem Quecksilberregulator und Rührer.

Sedimentvolumina polydisperser Kaolin-Suspensionen.

1. Kaolinsuspensionen in NaCl-Lösungen.

Zuerst wurde eine Normallösung aus reinstem Natriumchlorid hergestellt[14]), die durch entsprechendes Verdünnen eine Reihe Lösungen folgender Konzentrationen ergab: 10, 20, 30, 50, 80, 100, 200, 500 und 1000 Millimol/Liter. Sämtliche Lösungen wurden in Jenaer Meßkolben aufbewahrt.

Reines Kaolinpulver[15]) wurde im Thermostaten einige Stunden bei 108° C getrocknet. Zu diesem Zwecke wurde das Pulver vorerst auf großen Uhrgläsern von Zeit zu Zeit mit Glasstäbchen verrührt. Dieses so getrocknete Präparat wurde in Wägegläschen gefüllt und auf kleinen Uhrgläschen jeweils 2,500 g schnell abgewogen. Während des Abwiegens wurde das Fläschchen nur möglichst kurze Zeit geöffnet, damit keine Fehler durch die Luftfeuchtigkeit auftreten können. Die Proben kamen in die graduierten Reagensgläser und wurden mit den entsprechenden NaCl-Lösungen übergossen.

Da das Kaolin leicht an den Wänden der Gläser haften bleibt, muß es sorgfältig mit einem Draht abgescheuert werden.

Die Sedimentation dauerte 24 Stunden bei einer Temperatur von 25° C. Bei einer Meßreihe geschah es, daß wegen einer zufälligen Beschädigung des Thermostaten die Temperatur bis auf 19° C fiel. Deshalb werden diese Werte nur getrennt zu Informationszwecken angegeben.

Tabelle I. Kaolin—NaCl.

2,500 g Kaolinpulver, mehrere Tage bei 108° C getrocknet, suspendiert in einer Lösung von 10 ccm NaCl

	Konzentration der Lösung in Millimol/Liter	I. Serie	II. Serie	III. Serie	größte Differenz	Durchschnitt
1.	0 (Wasser)	5,75	5,50	5,50	0,25	5,55
2.	10	5,40	5,50	5,45	0,10	5,45
3.	20	5,55	5,53	5,46	0,09	5,51
4.	30	5,50	5,40	5,52	0,12	5,47
5.	50	5,39	5,30	5,32	0,09	5,34
6.	80	5,44	5,39	5,49	0,10	5,44
7.	100	5,40	5,35	5,40	0,05	5,38
8.	200	5,02	4,95	5,20	0,25	5,06
9.	500	4,89	4,92	4,90	0,03	4,90
10.	1000	4,95	5,09	4,95	0,14	4,99

In Tabelle I sind drei verschiedene Versuchsreihen von Sedimentvolumina, die unter möglichst gleichen Bedingungen bestimmt wurden, eingetragen. In der ersten Spalte sind die Natriumchloridgehalte angegeben, ausgedrückt in Millimol/Liter. In den folgenden drei Spalten finden sich die experimentell gefundenen Werte der entsprechenden Sedimentvolumina des polydispersen Kaolins von drei Versuchsreihen. Um deutlich zu machen, mit welcher Genauigkeit man beim Kaolin arbeiten kann, sind in der fünften Spalte die maximalen Differenzen, die sich bei der Bestimmung der Sedimentvolumina bei ein und derselben Konzentration der Natriumchloridlösung zeigten, wiedergegeben. In der letzten Spalte wurden die Durchschnittswerte aller drei Serien angeführt.

Ein Vergleich der Zahlen der Tabelle I zeigt, daß hier und da ziemlich große Abweichungen in Erscheinung treten. Diese sind nicht auf Fehler beim Arbeiten zurückzuführen, sondern auf die Tatsache, daß die außerordentlich große innere Oberfläche des Kaolins trotz gleicher Probemengen kaum identische Werte und gleiche Adsorptionskraft zeigen wird. Da aber der allgemeine Gang aller drei Serien der gleiche ist, können wir die statistische Methode anwenden, indem wir zu diesem Behufe die Durchschnittswerte der Sedimentvolumina benützen.

Im folgenden seien die Zahlen für die Sedimentvolumina des Kaolins in NaCl-Lösungen bei unbeständiger Temperatur zwischen 25 bis 19° C (in Tabelle II) gegeben.

Tabelle II. Kaolin—NaCl (25 bis 19° C).

2,500 g Kaolin in NaCl-Lösungen bei Temperaturen zwischen 25—19° C. Sedimentationsdauer 24 Stunden.

	Konzentration der Lösung in Millimol/Liter	Sedimentvolumina bei t = 25—19° C	Sedimentvolumina bei t = 25° C Durchschnittswerte aus Tabelle I	Differenz
1.	0 (Wasser)	5,40	5,58	—0,18
2.	10	5,65	5,45	+0,20
3.	20	5,65	5,51	+0,14
4.	30	5,50	5,47	+0,03
5.	50	5,50	5,34	+0,16
6.	80	5,57	5,44	+0,13
7.	100	5,53	5,38	+0,15
8.	200	5,24	5,05	+0,19
9.	500	4,89	4,90	—0,01
10.	1000	4,95	4,99	—0,04

[14]) Kahlbaum „Pro Analysi".
[15]) Schering, Berlin.

Beim Vergleiche der Ergebnisse in der zweiten Spalte der Tabelle II mit den Zahlen der dritten Spalte, welche die Durchschnittsergebnisse der Tabelle I darstellen, erkennt man, daß die Werte der Sedimentvolumina des Kaolins bei Temperaturen zwischen 25 und 19° C meist etwas größer sind als die bei 25° C konstanter Temperatur beobachteten.

In Fig. 1 sind auf der Abszissenachse die Konzentrationen der Lösungen von Natriumchlorid und Natriumsulfat eingetragen, während sich auf der Ordinate die entsprechenden Werte der Sedimentvolumina des Kaolins finden.

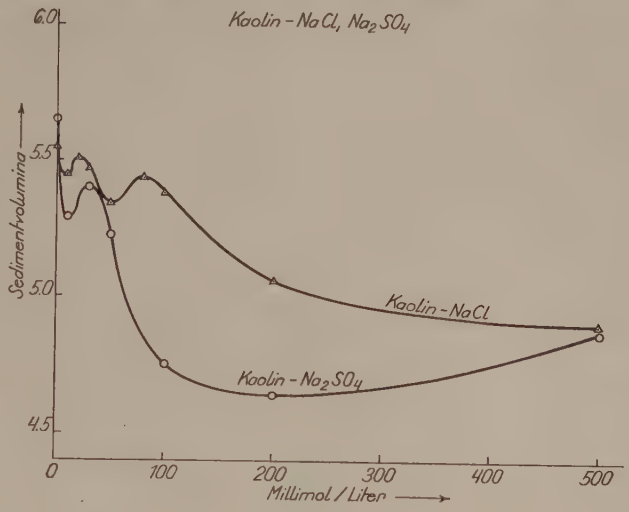


Fig. 1

Aus den dargestellten C-Sedimentvolumina-Konzentrationskurven ist ersichtlich, daß bei steigender Natriumchloridkonzentration das Sedimentvolumen des polydispersen Kaolins schnell abnimmt, wobei bei Konzentrationen von 20 und 80 Millimol/Liter sich zwei kleine Maxima ergeben. Die Abnahme geht bis 500 Millimol/Liter, wobei ein großes Minimum in Erscheinung tritt, auf welches ein schwacher Anstieg folgt.

Wenn man annimmt, daß in diesem Falle keine chemische Reaktion stattfindet und daß die Erscheinung rein physikalischen Charakter trägt, läßt sich nach A. von Buzágh folgende Erklärung finden. In reinem Wasser haben die Kaolinteilchen ein höheres Haftvermögen und bleiben deshalb vorzugsweise mit ihren Kanten und Spitzen verbunden. Infolgedessen wird das Sedimentvolumen größer und die Kaolinteilchen müssen verhältnismäßig mehr Wasser an den äußeren und inneren Oberflächen enthalten. Es ist verständlich, daß bei Zunahme der NaCl-Konzentration in der Lösung das Haftvermögen schwächer werden muß, so daß bei der Sedimentation die Kaolinteilchen leichter voneinander abgleiten könnten, weshalb sie eine Tendenz zur dichteren Lagerung zeigen. Infolgedessen müßte das Sedimentvolumen des Kaolins abnehmen. Bei sehr großer NaCl-Konzentration in der Lösung wäre wieder eine — wenn auch sehr schwache — Zunahme des Haftvermögens, bzw. des Sedimentvolumens der Kaolinteilchen zu erwarten.

2. Kaolinsuspensionen in Na_2SO_4-Lösungen.

Die Proben wurden auf die gleiche Weise vorbereitet wie beim Arbeiten mit NaCl-Lösungen, doch wurden jetzt nach Ablesung der Sedimentvolumina mit einen Al-Draht die Suspensionen eine Minute lang vermischt und für weitere 24 Stunden der Sedimentation überlassen.

Um festzustellen, inwieweit die Ergebnisse reproduzierbar sind, wurden wie bei den Arbeiten mit NaCl-Lösung noch zwei andere Versuchsreihen vorbereitet. In diesen letzteren war das Kaolinpulver ungefähr 9 Stunden getrocknet und auf gleiche Weise suspendiert worden. Die Sedimentation dauerte bei der ersten und zweiten Serie 24 Stunden, bei der dritten dagegen $23^1/_2$ Stunden.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle III eingetragen. In der ersten Spalte sind die Na_2SO_4-Konzentrationen, in der zweiten und dritten Spalte die Sedimentvolumina aus der ersten Serie der Kaolinsuspensionen eingetragen, und zwar a nach 24 Stunden Sedimentation und b nach abermaligem Verrühren und 24stündiger Sedimentation. In der vierten und fünften Spalte sind die Sedimentvolumina der Versuche aus der zweiten und dritten Reihe wiedergegeben. In der sechsten Spalte finden sich die größten Abweichungen, die bei den Sedimentvolumina aller drei Serien bei gleicher Konzentration an Natriumsulfatlösung überhaupt beobachtet wurden. Aus den Zahlen dieser Spalten ist ersichtlich, daß diese Abweichungen 5 Proz. nicht übersteigen. Daraus folgt, daß die Ergebnisse der Bestimmungen innerhalb dieser Grenzen reproduzierbar sind. In der letzten Spalte sind die mittleren Durchschnittswerte der Sedimentvolumina ohne jene der dritten Spalte I b angeführt.

Tabelle III. Kaolin—Na_2SO_4.

2,500 g Kaolin in 10 ccm Na_2SO_4-Lösungen

Konzentration der Lösung in Millimol/Liter		Sedimentvolumina I. Serie a) nach 24 Stdn. Sedimentat.	I. Serie b) nach wiederholter Sedimentat. n. 24 Stdn.	II. Serie nach 24 Stdn.	III. Serie nach $23^1/_2$ Stdn.	Größte Differenz	Durchschnittswerte der Sedimentationsvolumina (ohne Ib)
1.	0 (Wasser)	5,60	5,60	5,55	5,80	0,25	5,65
2.	10	5,32	5,30	5,29	5,25	0,07	5,29
3.	30	5,51	5,51	5,35	5,35	0,16	5,40
4.	50	5,25	5,20	5,10	5,30	0,20	5,22
5.	100	4,70	4,90	—	4,80	0,20	4,75
6.	200	4,50	4,65	4,70	4,72	0,22	4,64
7.	500	—	4,85	4,85	4,90	0,05	4,87

Aus der entsprechenden Kurve der Fig. 1 geht hervor, daß bei Na_2SO_4-Lösungen die allgemeine Tendenz der C-Sedimentvolumen-Kurve des Kaolins jener ähnelt, welche mit NaCl-Lösungen erhalten wird. Auch hier nimmt das Sedimentvolumen mit Zunahme der Konzentration der Natriumsulfatlösung rasch ab. Anfangs ergibt sich bei Konzentrationen von 30 Millimol/Liter ein Maximum, während bei 200 Millimol ein Minimum in Erscheinung tritt, worauf ein ziemlicher Anstieg folgt.

Aus Fig. 1 kann man erkennen, daß dieselbe Kurve unter dem Einfluß des zweiwertigen SO_4-Anions sich nach links und nach unten verschiebt. Das besagt, daß die Wirkung dieses zweiwertigen Anions stärker ist als die des einwertigen Cl-Anions, weil diese bereits bei schwächeren Konzentrationen der Natriumsulfatlösungen in Erscheinung tritt.

3. Kaolinsuspensionen in $CaCl_2$-Lösungen.

Dasselbe Kaolinpräparat, mit welchem die vorhergegangenen Versuche durchgeführt wurden, war zwei Tage lang bei einer Temperatur von 105° C getrocknet und jede Suspension $1^1/_2$ Minuten lang gerührt worden.

Tabelle IV. Kaolin—$CaCl_2$.

2,500 g Kaolin in $CaCl_2$-Lösungen. Temperatur 25° C

Konzentration der Lösung in Millimol/Liter		Sedimentvolumina I. Serie a) nach 24 Stdn.	I. Serie b) nach wiederh. Sediment.	II. Serie	III. Serie	Durchschnitt (ohne Ib)
1.	0 (Wasser)	5,35	5,15	5,81	5,30	5,48
2.	0,1	5,60	5,45	5,60	5,25	5,48
3.	0,2	—	—	5,70	5,15	5,43
4.	0,5	5,45	5,40	5,35	5,35	5,38
5.	1	5,35	5,25	5,40	5,35	5,37
6.	2	5,40	5,37	—	—	5,37
7.	10	5,35	5,30	5,30	5,35	5,33
8.	30	5,40	5,40	—	—	5,40
9.	50	—	—	5,28	5,35	5,31
10.	100	5,30	5,30	5,30	5,40	5,33
					Durchschnitt	5,40

Aus Tabelle IV sowie aus Fig. 2 ist ersichtlich, daß die Sedimentvolumina der Kaolinsuspensionen in $CaCl_2$-Lösungen auf ziemlich gleichem Niveau standen wie jene in reinem Wasser. Hier wird ein tiefgehender Unterschied zu den bei den einwertigen Natrium-Ionen beobachteten Sedimentvolumina merklich. Außerdem sind im allgemeinen die mittleren Werte der Sedimentvolumina etwas höher als die beim Arbeiten mit NaCl- und Na_2SO_4-Lösungen erhalten werden. Es ist einleuchtend, daß das Haftvermögen der Kaolinteilchen in $CaCl_2$-Lösungen etwas größer ist als in Lösungen der einwertigen Natriumionen.

4. Ergänzende Beobachtungen über die Sedimentvolumina der Kaolinsuspensionen in Na_2SO_4 und $CaCl_2$.

Um einen noch übersichtlicheren Vergleich über den Einfluß der ein- und zweiwertigen Kationen auf das Sedimentvolumen des Kaolins ziehen zu können, wurden gleichzeitig einige parallele Beobachtungen mit den Na_2SO_4- und $CaCl_2$-Lösungen angestellt. In diesem Falle ergab sich als gemeinsamer Ausgangspunkt für beide Versuchsserien das Sedimentvolumen des gleichen Kaolinpulvers in reinem destilliertem Wasser (SV. = 5,35). Die Ergebnisse dieser Beobachtungen in Tabelle V bestätigen nochmals die gemachten Erörterungen: nämlich, daß mit Zunahme der Konzentration der Natriumsulfatlösung das Sedimentvolumen des Kaolins stark abnimmt, während in $CaCl_2$-Lösungen dasselbe auf dem fast gleichen Niveau verbleibt.

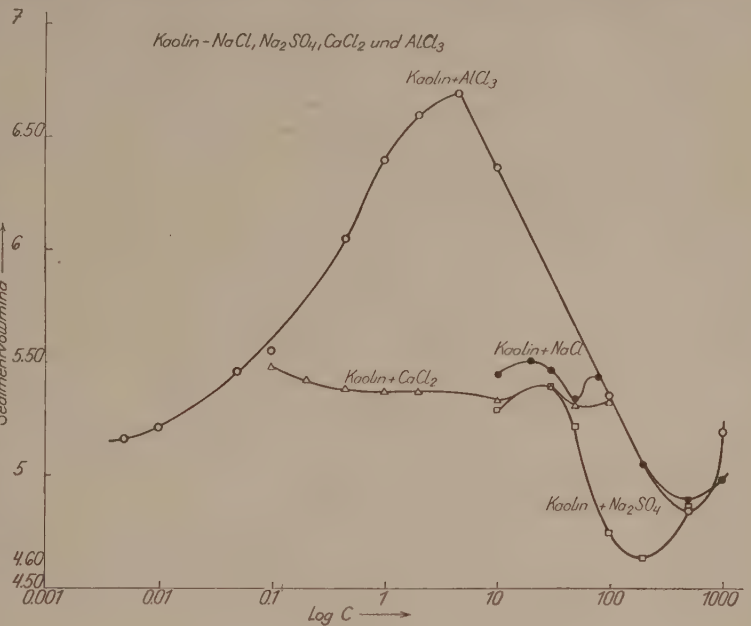


Fig. 2

Tabelle V. Kaolin—Na_2SO_4; $CaCl_2$.

	Konzentration der Lösung in Millimol/Liter	Sedimentvolumina a) nach 24 Stdn.	b) nach 40 Stdn.
	Natriumsulfat		
1.	0 (Wasser)	**5,52**	**5,35**
2.	10	5,35	4,95
3.	30	5,35	4,95
4.	50	5,27	4,90
5.	100	4,95	4,70
6.	200	4,60	4,45
	Durchschnitt:	5,31	
	Kalziumchlorid		
1.	0 (Wasser)	**5,52**	**5,35**
2.	0,1	5,53	5,20
3.	0,5	5,70	5,50
4.	1	5,45	5,27
5.	2	5,40	5,12
	Durchschnitt:	5,52	

5. Kaolinsuspensionen in $AlCl_3$-Lösungen.

Durch entsprechende Verdünnung einer 0,1 m Ausgangslösung von $AlCl_3 \cdot 6\,H_2O$ wurden Lösungen in folgenden Konzentrationen hergestellt: 0,001, 0,005, 0,01, 0,05, 0,1, 0,5, 1, 2, 5 und 10 Millimol/Liter. Bei den letzten beiden Versuchsreihen wurden dabei außer den obigen noch 0,5 und 1 m Lösungen desselben Salzes benützt. Die Lösungen wurden ohne Zusatz von Salzsäure dargestellt, wodurch besonders die stark verdünnten merklich hydrolysiert wurden.

Vor jeder Entnahme wurden die Lösungen heftig geschüttelt, um der Gefahr einer Entmischung zu entgehen, welche durch Ausfallen von Aluminiumhydrat unter entsprechender unerwünschter Verdünnung der Lösung eintreten könnten. Derart dargestellte Aluminiumchloridlösungen wurden bei allen folgenden Bestimmungen der Sedimentvolumina benützt.

Tabelle VI zeigt die Ergebnisse von 4 Versuchsreihen, die mit (bei 108° C mehrere Tage getrockneten) Kaolinpulvern erhalten wurden. Hier sind die Abweichungen bedeutend größer als bei den anderen Bestimmungen. Bei den Konzentrationen von 1,2 und 5 Millimol/Liter macht sich ein stark ausgeprägtes Maximum bemerkbar. In der letzten Spalte sind die Mittelwerte aus den experimentell gefundenen Ergebnissen eingetragen.

Fig. 2 zeigt auf der Ordinate die Durchschnittswerte der Sedimentvolumina, während auf der Abszissenachse die Logarithmen der Konzentrationen aufgetragen sind. Aus der

Tabelle VI. Kaolin—$AlCl_3$.

2,500 g Kaolinpulver, einige Tage lang bei 108° C getrocknet, in $AlCl_3$-Lösung suspendiert

	Konzentration der Lösung in Millimol/Liter	Sedimentvolumina I. Serie	II. Serie	III. Serie	IV. Serie	Maximal-differenz	Durchschnitt
1.	0,005	5,20	5,12	—	—	0,08	5,16
2.	0,01	5,18	5,22	5,25	—	0,07	5,21
3.	0,05	5,40	5,45	5,53	—	0,13	5,46
4.	0,1	5,20	5,53	5,83	5,60	0,63	5,54
5.	0,5	5,75	5,87	6,35	6,25	0,50	6,05
6.	1	6,50	6,26	6,40	6,45	0,24	6,40
7.	2	—	—	—	6,60	0,—	6,60
8.	5	—	—	—	6,70	0,—	6,70
9.	10	6,35	6,35	6,35	6,45	0,10	6,37
10.	100	5,33	5,55	5,35	5,40	0,22	5,36
11.	500	—	—	4,70	5,00	0,30	4,85
12.	1000	—	—	5,40	5,00	0,40	5,20

erhaltenen Kurve wird ersichtlich, daß bei steigender Konzentration der $AlCl_3$-Lösung das Sedimentvolumen des Kaolins stark zunimmt, und zwar noch bei stark verdünnten Lösungen. Bei ca. 5 Millimol/Liter erreicht das Sedimentvolumen ein ungewöhnlich hohes Maximum, das rasch fällt, um bei 500 Millimol/Liter in ein Minimum überzugehen, welches mit dem entsprechenden Minimum bei den NaCl-Lösungen zusammenfällt. Schließlich folgt, analog den Beobachtungen beim NaCl, ein schwacher Anstieg.

Es ist nicht ausgeschlossen, daß die dreiwertigen Aluminiumionen eine umladende Wirkung auf die Kaolinsuspension ausüben können und daß das Maximum dem isoelektrischen Punkt entspricht.

Es ist interessant, daß namentlich um dieses Maximum das Kaolinsediment eine aufgelockerte Struktur annimmt, und zwar derart, daß die obere Schicht, wo die Ablesung stattfindet, ungleichmäßig zusammengeballt erscheint, während bei niedrigerer Konzentration der $AlCl_3$-Lösung diese selbe Schicht aus ganz feinen Teilchen besteht, welche in Form einer gleichmäßig glatten Oberfläche verteilt sind. Diese Tatsache wäre vielleicht folgendermaßen zu erklären: Nach P. Ehrenberg[16]) können die Körnchen nur dann aneinander vorbeigleiten, insofern das Haftenbleiben durch gleichartige Ladung verhindert wird. Ist dies nicht mehr der Fall, beginnen die Teilchen sichtbar aneinander zu haften und gehen dann in ein lockeres und damit größeres Volumen über.

Außerdem geht aus Fig. 2 hervor, daß bei einwertigen Kationen eine fallende Kurve mit stark ausgeprägtem Maximum und Minimum erhalten wird. Bei zweiwertigen Kationen ergibt das Sedimentvolumen eine fast waagerechte Linie über jener der einwertigen. Daraus ist zu entnehmen, daß das Sedimentvolumen keine wesentliche Änderung mit der Zunahme der Konzentration der Kalzium-Kationen erleidet. Bei den dreiwertigen Aluminium-Kationen schließlich bildet die Sedimentvolumenkurve ein bedeutendes Maximum, weit über alle vorhergehenden und ein Minimum, welches fast mit denjenigen der einwertigen Kationen zusammenfällt. Es ist möglich, daß bei hohen Konzentrationen, wenn die Lösungen weniger dissoziert sind, der überwiegende Einfluß beim Anion liegen könnte. In diesem Falle wäre das gemeinsame Anion das Chlorion, welches für das teilweise Zusammenfallen der Sedimentvolumenkurven des Kaolins in NaCl- und $AlCl_3$-Lösungen verantwortlich gemacht werden könnte.

In Natriumsulfatlösungen wird die rechte Hälfte der Kurve fast dieselbe Richtung einhalten, nur daß die ganze Kurve mehr nach links verschoben wird.

Dies ist wohl auf die etwas stärkere Wirkung der zweiwertigen SO_4-Anionen zurückzuführen, zufolge deren das Maximum und das Minimum bei einer schwächeren Konzentration erscheint, als dies bei NaCl-Lösungen der Fall ist.

Sedimentvolumina polydisperser Quarzpulver.

A. von Buzágh[17]) hat als erster eine Reihe von Untersuchungen über das Sedimentvolumen sorgfältig gereinigter Quarzpulver mit einem Teilchenradius von 25,6 μ durchgeführt.

[16]) Ehrenberg, Bodenkolloide (Dresden 1918), S. 83ff.

[17]) A. von Buzágh, Kolloid-Z. **79**, 156 (1937).

Ich nahm zunächst einige Beobachtungen am Sedimentvolumen polydisperser Kaolinpulver vor, wobei ich auf eine besondere Vorbereitung und Auswahl bestimmter Teilchengrößen verzichtete, um den natürlichen Böden besser entsprechende Systeme zu haben. Aus dem gleichen Grunde wurden auch die folgenden Versuche mit polydispersem Quarzpulver[18]) (vorgetrocknet 1—2 Wochen bei einer Temperatur von 110° C) ohne weitere Vorbereitung ausgeführt.

Nur zu den Versuchen in Natriumsulfatlösungen wurden sorgfältig vorbereitete reine Quarzpräparate mit Teilchengrößen von 10—50 μ dargestellt. Deshalb deckten sich meine Beobachtungen in diesem Falle mit denen von A. von Buzágh, die, wie oben erwähnt, mit reinen monodispersen Quarzpulvern ausgeführt wurden.

1. Quarzsuspensionen in NaCl-Lösungen.

Die Bestimmung der Sedimentvolumina wurde auf dem üblichen Wege durchgeführt. In der zweiten und dritten Spalte der Tabelle VII sind die experimentell gefundenen Ergebnisse von zwei Versuchsreihen eingetragen. In der vierten Spalte finden sich die Differenzen der entsprechenden Zahlen aus den beiden vorhergehenden Spalten. In den letzten beiden Rubriken sind die beobachteten und errechneten Mittelwerte der Sedimentvolumina für 5 und $2^1/_2$ g Quarzpulver eingetragen.

Tabelle VII. Quarz—NaCl.

5,000 g polydispersen Quarzpulvers, getrocknet bei 110° C in NaCl-Lösungen

	Konzentration der Lösung in Millimol/Liter	Sedimentvolumina I. Serie nach 26 Stdn. Sedimentation	II. Serie nach 24 Stdn. Sedimentation	Differenz	Durchschnitt gefunden für 5,0 g	Durchschnitt errechnet für 2,5 g
1.	0 (Wasser)	4,7	4,65	0,05	4,67	2,33
2.	10	4,75	4,60	0,15	4,67	2,33
3.	20	4,65	4,65	0,00	4,65	2,32
4.	30	4,65	4,65	0,00	4,65	2,32
5.	50	4,60	4,60	0,00	4,60	2,30
6.	80	4,60	4,55	0,05	4,57	2,28
7.	100	4,55	4,55	0,00	4,55	2,28
8.	200	4,60	4,45	0,15	4,53	2,27
9.	500	4,60	4,55	0,05	4,57	2,28
10.	1000	4,60	4,55	0,05	4,57	2,28
	Temperatur	25,3° C	25—24° C			

Aus den Daten der Tabelle VII geht folgendes hervor:

1. Mit steigender Konzentration der Natriumchloridlösung zeigt das Sedimentvolumen dieses polydispersen Quarzpulvers eine ganz schwache Abnahme.

2. Das Sedimentvolumen des Quarzpulvers ist viel leichter reproduzierbar als das des Kaolins. Vermutlich hat das seinen Grund darin, daß der Quarz eine viel kleinere totale Oberfläche besitzt als Kaolin.

3. Ein Vergleich der Zahlen in der letzten Spalte der Tabelle VII mit jenen der letzten Spalte der Tabelle I zeigt, daß das Sedimentvolumen des polydispersen Quarzes weitaus kleiner ist als das des Kaolinpulvers.

(Aus der entsprechenden Kurve der Fig. 4 ersieht man, daß mit wachsender Konzentration der NaCl-Lösung die Kurve des Sedimentvolumens des polydispersen Quarzpulvers zuerst eine geringe Erniedrigung (Knick) erleidet, später jedoch wieder eine fast horizontale Richtung beibehält.)

2. Quarzsuspensionen in Na_2SO_4-Lösungen.

Die folgenden Versuche wurden mit einem polydispersen gereinigten Quarzpulver ausgeführt (s.S.338), und zwar gelangte eine Mischung gleicher Mengen jener zwei Quarzfraktionen zur Verwendung, welche durch Sedimentierung zwischen 2 und $7^1/_2$ und $7^1/_2$ und 30 Minuten erhalten werden. Nach Atterberg u. a.[19]) besteht eine derartige polydisperse Quarzsuspension aus Teilchen, deren Größe zwischen 10—50 μ liegt.

Zu jeder Probe von 5 g kamen je 10 ccm Natriumsulfatlösung in den von A. von Buzágh[20]) angegebenen Konzentrationen. Die Suspensionen wurden zweimal je eine Minute in einem Abstand von einer halben Stunde gerührt. Die Sedimen-

[18]) Schering, Berlin.

[19]) Atterberg u. a., Kolloid-Beih. **25**, 306 (1927).

[20]) A. von Buzágh, Kolloid-Z. **79**, 158 (1937).

tierung dauerte 24 Stunden bei einer Temperatur von 25° C. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in Tabelle VIII wiedergegeben.

Tabelle VIII. Quarzpulver (10—50 μ)—Na_2SO_4.

5,000 g polydisperses Quarzpulver in Na_2SO_4-Lösung

	Konzentration der Lösung in Millimol/Ltr.	Sedimentvolumina: Poly-disp. Quarz-pulver 10—50 μ	Mono-disp. (Buzágh) (25,6 μ)	Diffe-renz	Er-rechnet für 2,5 g
1.	0	3,90	4,12	0,22	1,95
2.	10	4,20	4,28	0,08	2,10
3.	30	4,30	4,39	0,09	2,15
4.	50	4,28	4,44	0,16	2,14
5.	80	4,29	4,48	0,19	2,15
6.	100	4,30	4,49	0,19	2,15
7.	200	4,33	4,50	0,17	2,16

In der vierten Spalte sind die Differenzen zwischen den entsprechenden Sedimentvolumina der mono- und polydispersen Quarzpulver angegeben.

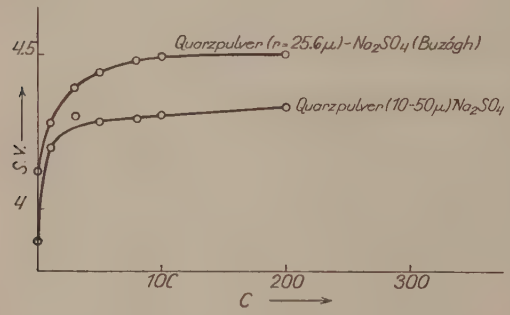


Fig. 3

In Fig. 3 sind auf der Abszisse die Konzentrationen der Natriumsulfatlösungen, auf der Ordinate die entsprechenden Werte der Sedimentvolumina eingetragen. Aus den entstandenen Kurven erkennt man, daß mit zunehmender Konzentration an Na_2SO_4-Lösung das Sedimentvolumen einem konstanten Wert zustrebt. Bei monodispersen Quarzpulvern ($r = 25{,}6\,\mu$) hat A. von Buzágh denselben Gang des Sedimentvolumens festgestellt[21]). Die etwas niedrigeren Sedimentvolumina sind darauf zurückzuführen, daß meine polydisperse Quarzsuspension mehr gröbere Quarzteilchen enthält, deren totale Oberfläche offenbar kleiner ist als jene der feineren Buzágh-schen Suspension. Aber parallel damit wäre in meinem Falle die adsorbierte Flüssigkeit geringer, und das resultierende Sedimentvolumen entsprechend kleiner.

Das Sedimentvolumen des Quarzpulvers ist also unter anderem von der Teilchengröße abhängig.

Zur Kontrolle wurden dieselben Quarzsuspensionen nochmals eine Minute lang gerührt und danach 24 Stunden lang der Sedimentation überlassen. Es wurden fast die gleichen Ergebnisse erhalten.

Auch hier zeigt ein Vergleich der Werte in der letzten Spalte der Tabelle VIII mit jenen der letzten Spalte der Tabelle III, daß das Sedimentvolumen des Quarzpulvers in Natriumsulfatlösungen viel niedriger ist als beim Kaolin.

3. Quarzsuspensionen in $CaCl_2$-Lösungen[22]).

Die Bestimmung der Sedimentvolumina wurde mit polydispersem, vorher bei 105° C getrocknetem Quarzpulver ausgeführt. Die Ergebnisse dieser Bestimmungen sind in der Tabelle IX angegeben und in Fig. 4 graphisch dargestellt. Hier liegen die Durchschnittswerte der Sedimentvolumina des polydispersen Quarzes etwas höher als beim Arbeiten in Lösungen mit einwertigen Natriumkationen. Die Konzentration-Sedimentvolumenkurve stellt eine fast horizontale Linie dar.

Tabelle IX. Quarz—$CaCl_2$.

2,500 g Quarzpulver in 10 ccm $CaCl_2$-Lösung

	Konzentration der Lösung in Millimol/Liter	Sedimentvolumina: I. Serie 24 Stdn.	II. Serie	Durch-schnitt
1.	0 (Wasser)	2,33	2,37	2,35
2.	0,1	2,35	—	2,35
3.	0,2	2,33	2,35	2,34
4.	0,5	2,33	2,33	2,33
5.	1	2,25	2,35	2,30
6.	10	2,25	2,27	2,26
7.	100	2,25	2,27	2,26
		t=25°C	durch-schnittlich	2,31

[21]) Bei Versuchen mit monodispersen Quarzpulvern ($r = 25{,}6\,\mu$) hat A. von Buzágh festgestellt, daß, wenn man mit reinem Wasser beginnt, bei zunehmender Konzentration der Salzlösung bei einwertigen Kationen das Sedimentvolumen zunimmt und das Bestreben zeigt, auf einer konstanten Höhe zu verbleiben. Er nimmt an, daß in reinem Wasser das Haftvermögen der Quarzteilchen schwächer ist, wodurch diese bei der Sedimentation aneinander vorbeigleiten und sich dichter zusammenlagern können. Im Gegensatz dazu sei das Haftvermögen bei Elektrolytlösungen größer. Infolgedessen rutschen sie nicht und bleiben mit Ecken und Kanten aneinander haften, woraus eine Vergrößerung des Sedimentvolumens resultiert (Kolloid-Z. **79**, 156 (1937).

[22]) Präparat von E. Merck „mit Garantieschein".

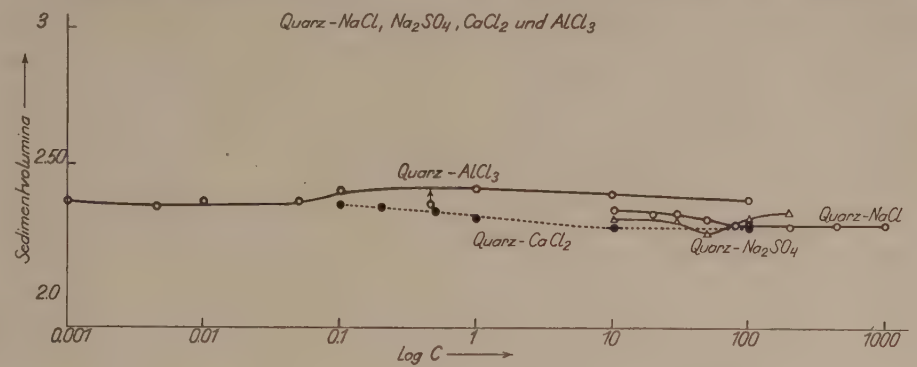


Fig. 4

4. Quarzsuspensionen in $AlCl_3$-Lösungen.

Beim Vergleich sämtlicher C—SV-Kurven in Fig. 4 kann man folgende Schlußfolgerungen ziehen:

1. Bei höheren sowie bei sehr niedrigen Konzentrationen der Aluminiumchloridlösungen stehen die absoluten Werte der Sedimentvolumina des polydispersen Quarzes in den erwähnten Lösungen viel näher aneinander als dies beim Kaolin der Fall war (vgl. Fig. 2).

Wie bereits erwähnt, ist dafür wohl die geringe Oberfläche des Quarzpulvers verantwortlich, die dieses im Vergleich mit Kaolin besitzt.

2. Es treten bei diesen erwähnten niedrigen Konzentrationen der genannten Salze in jeder C—SV-Kurve Knicke in Erscheinung. Dabei verschieben sich die rechten Teile derselben Kurven gleichlaufend etwas nach unten bzw. nach oben. Bei Natriumchloridlösungen erscheint dieser Knick bei Konzentrationen um 100 Millimol/Liter herum. Bei Kalziumchloridlösungen ist derselbe nach links verschoben und stark gedehnt. Aber in beiden Fällen ist die rechte Seite der C—SV-Kurve wieder gleichlaufend verschoben. Dagegen erscheint bei Aluminiumchloridlösungen der betreffende Knick noch weiter links bei Konzentrationen von ungefähr 0,1 Millimol/Liter, nur daß hier der rechte Schenkel der C—SV-Kurve wieder gleichlaufend, aber nach oben, statt nach unten verschoben ist. Dies zeigt, daß auch hier die Wertigkeitsregel gilt.

Zum Schlusse erscheint bei Na_2SO_4-Lösungen der Knick der C—SV-Kurve etwa bei 100 Millimol/Liter, wie dies bei Natriumchloridlösungen der Fall war. Nur wirkt hier in diesem Falle der Einfluß der einwertigen Natriumkationen mit dem der zweiwertigen SO_4-Anionen zusammen. Infolgedessen gleicht der rechte Teil der C—SV-Kurve bei Natriumsulfatlösungen fast dem des linken Teiles.

Tabelle X. Quarz—$AlCl_3$.

5,000 g polydisperses Quarzpulver, mehrere Tage bei $t = 108°$ C getrocknet, in 10 ccm $AlCl_3$-Lösung					
	Konzentration der Lösung in Millimol/Liter	Sedimentvolumina			errechnet für 2,5 g polydisperses Quarzpulver
		I. Serie	II. Serie	Durchschnitt	
1.	0 (Wasser)	4,60	4,7	4,65	2,33
2.	0,001	4,75	4,7	4,72	2,36
3.	0,005	4,75	4,6	4,67	2,34
4.	0,01	4,75	4,7	4,72	2,36
5.	0,05	4,75	4,7	4,72	2,36
6.	0,1	4,78	4,8	4,79	2,40
7.	0,5	—	4,7	4,7	2,35
8.	1	4,82	4,8	4,81	2,40
9.	10	4,82	4,75	4,79	2,39
10.	100	4,60	4,87	4,74	2,37
				Durchschnitt	2,37

Die Sedimentvolumina von Mischungen aus polydispersen Quarz- und Kaolinpulvern.

1. Mischungen aus Kaolin- und Quarzpulvern in Na_2SO_4-Lösungen.

Wenn man bedenkt, daß Quarz und Ton die hauptsächlichsten Bestandteile des Bodens sind, ist das Interesse für die Frage erklärlich, welche Größe das resultierende Sedimentvolumen in Mischungen von reinen Quarz- und Kaolinpulvern im Vergleich zu den berechneten Werten annehmen wird.

A. Mischung aus 50 Proz. Quarz- und 50 Proz. Kaolinpulver.

Es wurde eine Mischung von polydispersem Kaolinpulver bereitet, mit welcher die früheren Versuche ausgeführt worden waren, und gleichen Mengen von Quarzpulver mit der Teilchengröße von der Ordnung 10—50 μ (siehe die Ergebnisse der Tabelle VIII). Nach dem Trocknen der Mischung wurden 8 Proben zu je 2,500 g in den entsprechenden Natriumsulfatlösungen suspendiert. Die Sedimentation dauerte $23^1/_2$ Stunden bei 26° C. Nach dem Ablesen der Sedimentvolumina wurden die Suspensionen wieder eine Minute lang gemischt und weitere 17 Stunden der Sedimentation überlassen.

Diese Sedimentvolumina sind in Tabelle XI eingetragen und in Fig. 5b graphisch dargestellt. Bei der letzteren springt sofort in die Augen, daß die allgemeine Form der C—SV-Kurve derjenigen ähnelt, die mit reinem Kaolinpulver (Fig. 2) erhalten wird. Scheinbar bestimmt also in den Mischungen (in Natriumsulfatlösungen)

Tabelle XI. 50 Proz. Quarz + 50 Proz. Kaolin—Na_2SO_4.

2,500 g Mischung aus 50 Proz. Quarz und 50 Proz. Kaolinpulvern in Na_2SO_4-Lösungen

	Konzentration der Lösung in Millimol/Liter	Sedimentvolumina nach 24 Stdn. Sedimentation	Sedimentvolumina n. wiederh. Sedimentat. während 17 Stdn.	Differenz
1.	0 (reines Wasser)	3,92	3,93	0,01
2.	10	3,61	3,60	0,01
3.	20	3,65	3,67	0,02
4.	30	3,60	3,60	0
5.	50	3,60	3,60	0
6.	100	3,50	3,50	0
7.	200	3,35	3,45	0,10
8.	500	3,50	3,60	0,10
	Temperatur	26° C	25° C	

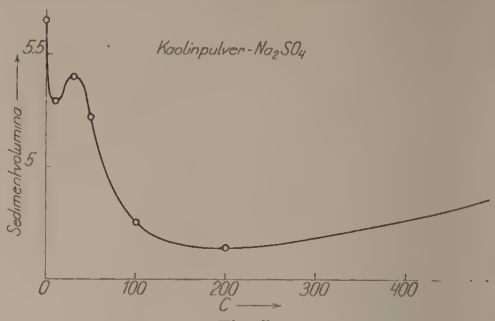


Fig. 5a

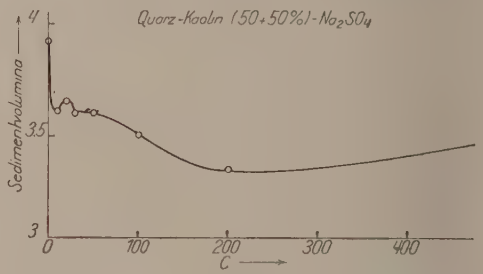


Fig. 5b

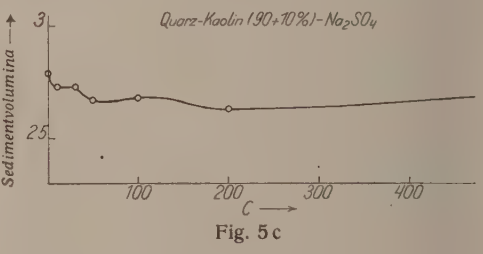


Fig. 5c

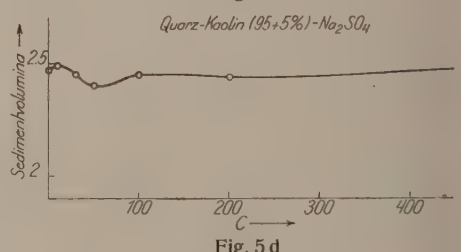


Fig. 5d

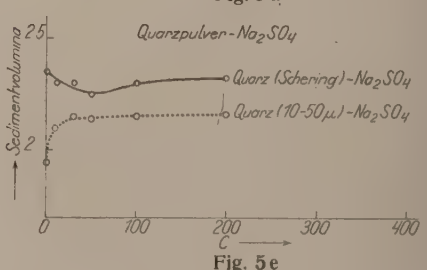


Fig. 5e

das Kaolin die Größe des Sedimentvolumens stärker als der Quarz.

Es bleibt nunmehr festzustellen, ob das Sedimentvolumen der polydispersen Quarz- und Kaolinpulver in Salzlösungen eine additive Erscheinung ist, oder aber ob tatsächlich das Kaolin immer eine dominierende Einwirkung hat. Zur Entscheidung dieser Frage wurden die Versuche auch auf Mischungen, in welchen Kaolin- und Quarzpulver im Verhältnisse von 1:10 und 1:20 stand, ausgedehnt. Verwendung fand dasselbe Quarzpulver (der Firma Schering), welches ohne vorherige Vorbereitung und Teilchenselektion benutzt wurde. Das Verrühren erfolgte in einem sehr großen Porzellanmörser soweit möglich ohne starkes Reiben und dauerte ungefähr eine Stunde. Diese derart zubereitete Mischung wurde bei 105° C einige Stunden lang getrocknet.

Die Ergebnisse dieser Beobachtungen sind in Tabelle XII in kursiver Schrift eingetragen. Diese Daten sind zum Vergleich mit den entsprechenden theoretischen Zahlen zusammengestellt. Die letzteren sind errechnet als Durchschnittswerte der experimentell an den Komponenten ermittelten Sedimentvolumina in Natriumsulfatlösung.

Aus den in der sechsten Spalte gezeigten Differenzen geht hervor, daß die theoretischen und die Versuchsdaten sehr gut übereinstimmen. Dasselbe ersieht man auch aus den Zahlen der 7., 8. und 9. Spalte bei den Mischungen aus Quarzpulver mit 10 Proz. Kaolin[23]). In der 10., 11. und 12. Kolonne finden sich ähnliche Daten für eine Mischung aus möglichst vollkommen gereinigtem Quarzpulver in der Teilchengröße von 10 bis 50 μ und 50 Proz. Kaolin. Schließlich sind in der letzten Kolonne die Werte der Sedimentvolumina von polydispersem Kaolinpulver aus der Tabelle III wiedergegeben.

Aus allen diesen Daten kann man schließen, daß sich die Sedimentvolumina von Mischungen aus Quarz- und Kaolinpulvern tatsächlich additiv verhalten und daß das Kaolin keinen dominierenden Einfluß hat.

Dies ist auch in Fig. 5a, b, c, d, e sichtbar dargestellt, wo die C—SV-Kurven der Quarz- und Kaolinpulver jenen der Mischungen gegenübergestellt sind.

[23]) Hier wurden die Sedimentvolumina an Proben von je 3 g an Stelle von 2,5 g mit 10 ccm Natriumsulfatlösungen bestimmt. Es ist wohl anzunehmen, daß diese etwas größeren Differenzen mit der größeren Menge der genommenen Mischungsproben in Zusammenhang stehen.

Tabelle XII. Quarz—Kaolin- Na_2SO_4.

	Konzentration der Lösung in Millimol/Ltr.	Polydisperses Quarzpulver		Sedimentvolumina								
				Polydisp. Quarzpulver Schering + 5 Proz. Kaolin			Polydisp. Quarzpulver Schering + 10 Proz. Kaolin			Polydisp. Quarzpulver 10—50 μ + 50 Proz. Kaolin			Polydisp. Kaolinpulver
		10—50 μ	Schering	errechnet	gefunden	Differenz	errechnet	gefunden	Differenz	errechnet	gefunden	Differenz	
1.	0	1,95	2,35	2,51	*2,47*	0,04	2,68	*2,79*	0,11	3,80	*3,92*	0,12	5,65
2.	10	2,10	2,30	2,45	*2,49*	0,04	2,60	*2,73*	0,13	3,69	*3,61*	0,08	5,29
3.	30	2,15	2,30	2,45	*2,45*	0	2,61	*2,73*	0,12	3,77	*3,60*	0,17	5,40
4.	50	2,14	2,25	2,40	*2,40*	0	2,55	*2,67*	0,12	3,68	*3,60*	0,08	5,22
5.	100	2,15	2,30	2,42	*2,45*	0,04	2,55	*2,68*	0,15	3,45	*3,50*	0,05	4,75
6.	200	2,16	2,32	2,44	*2,44*	0	2,55	*2,63*	0,08	3,4	*3,35*	0,05	4,64
7.	500	—	—	—	*2,48*	—	—	*2,69*	—	—	*3,50*	—	4,87
Durchschnitt		2,11 aus Tab. VIII	2,30	2,44	*2,45*	—	2,59	*2,70*	—	3,63	*3,61*	—	5,12 aus Tab. III

2. Mischungen polydisperser Kaolin- und Quarzpulver in $CaCl_2$-Lösungen.

Hier wurden Mischungen (1:10 und 1:1, Kaolin und Quarz) verwendet, die nach dem gleichen Verfahren vorbereitet worden waren wie bei den Versuchen mit Natriumsulfatlösungen. In Tabelle XIII sind die Ergebnisse dieser Beobachtungen dargestellt.

Tabelle XIII. Quarz—Kaolin—$CaCl_2$.

	Konzentration der Lösung in Millimol/Liter	Polydisp. Quarzpulver (a.Tab.IX)	Sedimentvolumina: Polydisp. Quarzpulver — 10 Proz. Kaolin errechnet	gefunden	Differenz	Polydisp. Quarzpulver — 50 Proz. Kaolin errechnet	gefunden	Differenz	Polydisp. Kaolin (a.Tab.IV)
1.	0	2,35	2,66	*2,61*	0,05	3,91	*3,83*	0,08	5,48
2.	0,1	2,35	—	—	—	3,91	*3,90*	0,01	5,48
3.	0,2	2,34	—	—	—	3,88	*3,90*	0,01	5,43
4.	0,5	2,33	—	—	—	3,85	*3,85*	0	5,38
5.	1	2,30	—	—	—	3,83	*3,92*	0,09	5,37
6.	10	2,26	2,56	*2,55*	0,01	3,78	*3,92*	0,13	5,33
7.	30	—	—	*2,52*	—	—	—	—	5,40
8.	50	—	—	—	—	—	*3,88*	—	5,31
9.	100	2,26	2,56	*2,54*	0,02	3,79	*3,83*	0,04	5,33
	Durchschnitt	2,31		*2,55*			*3,87*		5,40

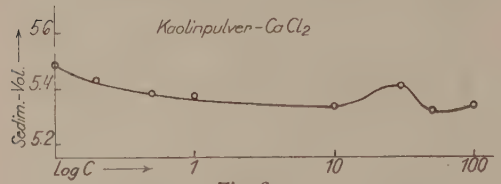


Fig. 6a

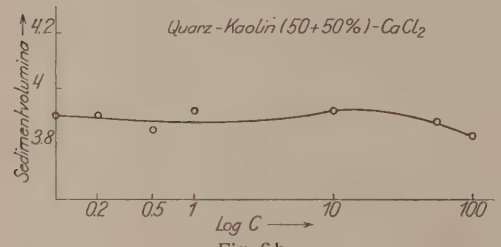


Fig. 6b

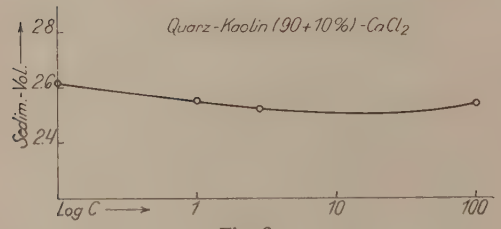


Fig. 6c

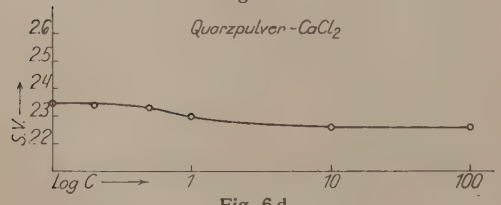


Fig. 6d

In Tabelle XIII sind in der zweiten Spalte die Werte der Sedimentvolumina des Quarzpulvers in $CaCl_2$-Lösungen aus der Tabelle IX eingetragen, während in der letzten Spalte die entsprechenden, der Tabelle IV entnommenen Werte der polydispersen Kaolinpulver stehen. In der dritten und vierten Spalte stehen die errechneten und versuchsweise gefundenen SV-Werte der Mischungen desselben Quarzpulvers mit 10 Proz. Kaolin, während in der sechsten und siebenten Spalte dieselben für Mischungen aus gleichen Mengen derselben Komponenten zusammengestellt sind.

Die errechneten und versuchsweise gefundenen Zahlen stimmen sehr gut überein. Dies zeigt, daß in Kalziumchloridlösungen die Sedimentvolumina der Mischungen von Quarz- und Kaolinpulver ebenfalls eine additive Erscheinung darstellen und daß in diesem Falle die zweiwertigen Kalziumkationen keine besondere Wirkung ausüben.

In Fig. 6 ist diese Folgerung graphisch dargestellt.

3. Mischungen aus Kaolin- und Quarzpulvern in $AlCl_3$-Lösungen.

Um festzustellen, welchen Effekt die dreiwertigen Aluminiumkationen hervorrufen, wurde eine Reihe von Bestimmungen der Sedimentvolumina einer Mischung aus gleichen Mengen Kaolin- und Quarzpulver in $AlCl_3$-Lösungen durchgeführt. Zur Verwendung gelangte ein eine Woche bei einer Temperatur von 108° C getrocknetes Kaolinpulver. Die Zubereitung der Mischung und die Ausführung der Bestimmungen erfolgte in der oben beim Arbeiten mit Natriumsulfatlösungen beschriebenen Weise.

Tabelle XIV. Quarz—Kaolin—$AlCl_3$.

	Konzentration der Lösung in Millimol/Liter	Sedimentvolumina: Polydisp. Quarzpulver Schering (aus Tabelle X)	Polydisperses Quarzpulver Schering — 50 Proz. Kaolin: errechnet	gefunden	Differenz	Polydisperses Kaolinpulver (aus Tabelle VI)
1.	0	2,33	3,82	*4,05*	0,23	5,30
2.	0,001	2,36	3,77	*3,90*	0,13	5,17
3.	0,005	2,34	3,75	*3,97*	0,22	5,16
4.	0,05	2,36	3,91	*3,97*	0,06	5,46
5.	0,1	2,40	3,97	*4,00*	0,03	5,54
6.	0,5	2,35	4,20	*4,00*	0,20	6,05
7.	1	2,40	4,40	*4,22*	0,18	6,40
8.	2	—	—	—	—	6,60
9.	5	—	—	—	—	6,70
10.	10	2,39	4,38	*4,70*	0,32	6,37
11.	100	2,37	3,87	*4,05*	0,18	5,36
	Durchschnitt	2,37	4,01	4,09	0,08	5,83

Ein Vergleich der versuchsweise gefundenen Ergebnisse mit den theoretisch errechneten Werten der Sedimentvolumina der (Tabelle XIV) untersuchten Mischung von Quarz- und Kaolinpulver (1:1) zeigt, daß hier die Zahlen viel mehr schwanken als bei den Na_2SO_4- und $CaCl_2$-Lösungen. Demnach können wir annehmen, daß die in diesem Falle etwas größeren Schwankungen auf experimentelle Schwierigkeiten zurückzuführen sind und daß das Sedimentvolumen der Mischungen aus Kaolin- und Quarzpulver auch in $AlCl_3$-Lösungen sich ebenfalls additiv ergibt.

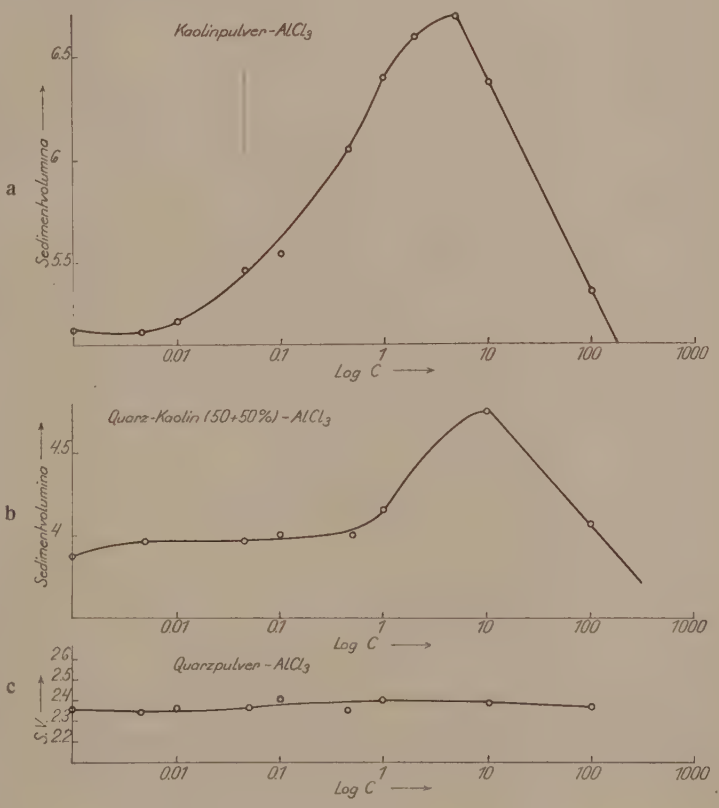


Fig. 7 a, b, c.

Einige Versuche mit natürlichen Bodenproben.

Nach diesen mit reinen Präparaten und Mischungen derselben ausgeführten Versuchen wurden die Beobachtungen auf weitere, natürliche Bodenproben ausgedehnt. Hier waren selbstverständlich weit kompliziertere Effekte zu erwarten als Folge der viel verwickelteren chemischen Zusammensetzung der Böden. Aus der Anwesenheit anorganischer und organischer Komponenten folgt, daß auch der allgemeine Verlauf der Sedimentvolumenkurve der Böden in bezug auf Art und Konzentration der verschiedenen Salzlösungen nicht so einfach sein kann, wie beim Arbeiten mit reinen Präparaten.

1. Stark geschlemmte und von löslichen Salzen befreite Bodenpulver[24]) in Na_2SO_4-Lösungen.

Die Vorbereitung der Bodenprobe.

Vor allem wurden dem Boden nach Möglichkeit die löslichen Salze entzogen, sowie die extrem groben und feinsten Bodenteilchen beseitigt, die die Bestimmungen erschweren konnten.

Zu diesem Zwecke wurde die Bodenprobe reichlich mit destilliertem Wasser verrührt und durch wiederholte fraktionierte Sedimentation während mehrerer Tage ungeeignete Teilchengrößen entfernt. Das erhaltene Sediment wurde mit destilliertem Wasser verrührt und über ein Membranfilter filtriert.

Die Masse wurde hierauf 6 Stunden lang bei einer Temperatur von 80° C getrocknet.

Bestimmung der Sedimentvolumina.

Derart hergestelltes Bodenpulver trocknete im Thermostaten 6 bis 7 Stunden bei einer Temperatur von 104° C. Proben zu je 2,500 g wurden rasch abgewogen, um nach Möglichkeit die Aufnahme von Feuchtigkeit aus der Luft zu verhindern, mit den entsprechenden Mengen Natriumsulfatlösungen übergossen und gründlich minutenlang mehrfach umgerührt. Nunmehr wurden die Proben zur Sedimentation in den Thermostaten eingebracht.

Die Ergebnisse dieser Bestimmungen sind in Tabelle XV und Fig. 8 eingetragen.

Tabelle XV. Bodenprobe + Na_2SO_4.

2,500 g Bodenpulver in 10 ccm Na_2SO_4-Lösung

	Konzentration der Lösung in Millimol/Liter	Sedimentvolumina nach 24 Stdn.	Sedimentvolumina nach dem Verrühren u. wiederh. Sedimentat. 24 Stdn.	Differenz
1.	0 (Wasser)	3,1*)	(3,26)	0,16
2.	10	3,5	(3,36)	0,14
3.	30	3,54	—	—
4.	50	3,55	(3,40)	0,15
5.	80	3,57	(3,46)	0,11
6.	100	3,55	(3,40)	0,15
7.	200	3,57	(3,46)	0,11
8.	500	3,57	(3,48)	0,09
	Durchschnitt	3,49		

*) Die Wasserschicht war nach 24 Stunden noch etwas getrübt.

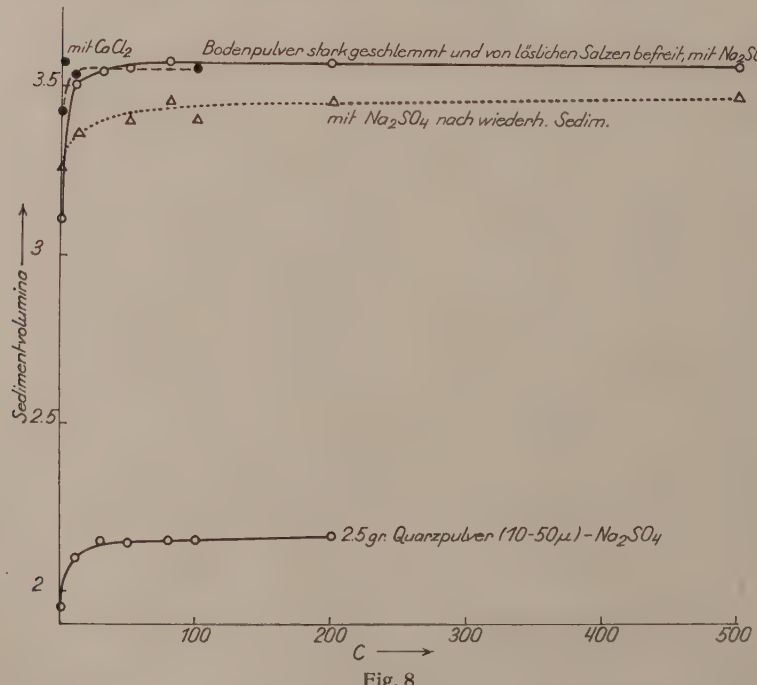


Fig. 8

Man sieht, daß mit zunehmender Natriumsulfatkonzentration das Sedimentvolumen stark bis zu einem Maximum ansteigt, worauf ein konstanter Wert angestrebt wird. Wenn man diese Kurve mit der entsprechenden in Fig. 3 vergleicht, erkennt man, daß in diesem Falle eine fast ideale Wiedergabe der C—SV-Kurve für reines polydisperses Quarzpulver (Teilchendurchmesser von der Größenordnung 10 — 50 μ) in Natriumsulfatlösung vorliegt. Der Unterschied besteht nur darin, daß die absoluten Werte der Bodenprobe bedeutend höher sind, und die Kurve entsprechend mehr nach oben verschoben ist.

Wenn wir hier bei der Buzágh'schen Deutung bleiben, müßten wir annehmen, daß bei steigen-

[24]) Vgl. mit der Darstellung reinen Quarzpulvers (siehe vorher).

der Na_2SO_4-Konzentration das Haftvermögen der Bodenteilchen einen maximalen Wert erreicht.

Aus den Zahlen der vorletzten Spalte derselben Tabelle ersieht man, daß bei abermaliger Sedimentierung der Gang des Sedimentationsvolumens sich auf die gleiche Weise ändert wie bei der ersten Sedimentierung, dagegen zeigt die ganze C—SV-Kurve deutliches Absinken. Es müßte also allmählich eine scheinbare Verringerung des Haftvermögens der Bodenteilchen eintreten. Vielleicht läßt sich der Effekt aber auch so erklären, daß die Ionen der Natriumsulfatlösung mit anderen anwesenden Ionen irgendwelche Reaktionen eingehen.

Damit also die Sedimentbestimmungen vergleichbar sind, müssen dieselben mit gleichen Zeitintervallen durchgeführt werden.

2. Bodenpulver in $CaCl_2$-Lösungen.

Ein Teil der gleichen Bodenprobe, mit welcher die vorhergehenden Bestimmungen ausgeführt worden waren, wurde nun in analoger Weise mit $CaCl_2$-Lösung behandelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle XVI wiedergegeben.

Tabelle XVI. Bodenpulver—$CaCl_2$.

2,500 g Bodenpulver in 10 ccm Kalziumchloridlösung

	Konzentration der Lösung in Millimol/Ltr.	Sedimentvolumina nach 24 Stdn. Sedim.	nach 43 Stdn. ohne Umrühr.	nach aberm. Suspens. u. weit. 28std. Sedimentat.
1.	0 (Wasser)	3,42	3,35	3,36
2.	1	3,57	3,48	3,41
3.	10	3,53	3,45	3,33
4.	100	3,55	3,44	3,36
	Durchschnitt	3,51		

Mit zunehmender Kalziumchloridkonzentration nimmt das Sedimentvolumen erst stark zu und bleibt dann auf gleicher Höhe. Die Form der C—SV-Kurve ist fast die gleiche wie beim Arbeiten mit Natriumsulfatlösungen, nur daß sie etwas verschoben ist.

Das Haftvermögen der Bodenteilchen scheint unter dem Einfluß der Kalziumkationen also keine wesentliche Änderung erlitten zu haben. Dies könnte auf die Anwesenheit genügender Kalziumsalzmengen in der Bodenprobe selbst zurückzuführen sein. In einem solchen Falle würde eine weitere Zufuhr von Kalziumionen nicht viel bedeuten.

Die Tatsache hingegen, daß mit dem Verlaufe der Zeit auch hier ein Fallen der C—SV-Kurve eintritt, kann auf die gleiche Weise beurteilt werden wie dies beim Natriumsulfat erklärt worden war; also durch teilweise Lösung der Bodenteilchen und Austauschreaktionen.

3. Pulver eines schweren Tonbodens[25]) in Na_2SO_4-Lösungen.

Erste Bestimmungsreihe.

Hierbei wurde die Bodenprobe in der Weise ausgewaschen, daß sie in ihrer physikalischen Zusammensetzung keine Änderung erleidet. Deshalb geschah das Auswaschen und die Entfernung der löslichen Salze mit Hilfe von Membranfiltern. Die Probe wurde in einem Achatmörser verrieben, mit destilliertem Wasser ausgespült und 14 Stunden sedimentiert. Durch Aussaugen wurde die feine Suspension entfernt und das Bodensediment sorgfältig nochmals verrieben.

Die verrührte Masse wurde mit der vorher abgesaugten Suspension vermischt und die Trübung abermals 12 Stunden sedimentiert. Es ist offensichtlich, daß bei dieser Arbeitsweise

Tabelle XVII. Pulver aus schwerem Tonboden—Na_2SO_4. (Erste Reihe.)

2,500 g Bodenpulver in 10 ccm Natriumsulfatlösung

	Konzentration der Lösung in Millimol/Liter	Sedimentvolumina a) nach 24 Stdn. Sedimentation	b) nach neuem Verrühren und 24 Stdn. Sed.	c) Proben von a) nach 52½ Stdn. ohne Verrühren	d) Proben von a) nach 100 Stdn. ohne Verrühren	Durchschnitt
1.	0 (Wasser)	5,15	5,06	5,12	5,10	5,11
2.	10	4,96	4,90	4,93	4,92	4,93
3.	30	4,75	4,66	4,73	4,73	4,72
4.	50	5,22	5,10	5,12	5,12	5,14
						a), b) c), d)
5.	100	5,20	5,20	5,14	5,14	5,20—5,14 = 0,06
6.	200	5,90	5,93	5,64	5,60	5,91—5,62 = 0,29

[25]) Diese Bodenprobe erhielt ich von Herrn Dr. Junghähnel aus dem Institut für Bakteriologie und Bodenkunde (Prof. Glathe) an der Universität Leipzig, wofür ich ihm auch hier danke.

die Beseitigung der löslichen Salze nicht so vollkommen sein konnte wie dies beim mehrtägigen Schlemmen der Fall war, was bei der Vorbereitung der vorherigen Bodenprobe durchgeführt wurde, doch wurde mit möglichst viel Waschwasser gearbeitet. Nach 12 Stunden Sedimentation wurde mit der durch Dekantieren erhaltenen Paste der Vorgang wiederholt und die Masse über Nacht bei 105° getrocknet und nach Verreiben im Achatmörser nochmals 1 Stunde auf 105° erhitzt.

Proben von je 2,500 g wurden abgewogen und auf die bereits geschilderte Weise verarbeitet. Hierbei erhöhte sich beim Verrühren die Viskosität der Suspension sehr stark und man erhielt eine ziemlich dichte Masse. Nach 15—20 weiteren Minuten wurde die Masse nochmals eine Minute verrührt, wobei sich eine homogene Suspension bildete. Die Ergebisse dieser Bestimmungen bilden den Inhalt von Tabelle XVII. Die Ablesungen wurden in diesem Falle nach 24-, 52- und 100 stündiger Sedimentation vorgenommen, wobei aber nicht wieder zwischen den Beobachtungen neu verrührt wurde. Die Daten aus diesen Ablesungen sind in die Spalten a, c und d eingetragen.

Nach dem letzten Ablesen nach 100 Stunden Sedimentation wurden die Proben neuerlich 1 Minute lang verrührt und verblieben weitere 24 Stunden zur Sedimentierung im Thermostaten. Die Daten aus diesen Ablesungen sind in der Spalte b eingetragen.

Die Zahlen sind gut reproduzierbar, es decken sich die absoluten Werte der Sedimentvolumina der Proben nach $52^1/_2$ und 100 Stunden Sedimentation (Spalten c und d), nur tritt bei der größten Na_2SO_4-Konzentration ein deutliches Absinken der Werte auf. Die Werte der Sedimentvolumina streben also einem konstanten Wert zu. Da bei der Vorbereitung dieser Bodenprobe der Auszug der löslichen Salze nicht vollkommen ist, ist wohl anzunehmen, daß bei höheren Na_2SO_4-Konzentrationen Austauschreaktionen mit den Ionen der löslichen Salze im Ton erfolgen, die nach ungefähr 50 Stunden den Gleichgewichtszustand erreicht haben.

Die Änderung des Sedimentvolumens bei schwerem Tonboden in Natriumsulfatlösungen ist in Fig. 9 aus den Zahlen der letzten Spalte der Tabelle XVII durch die Kurve I dargestellt. Aus der Form dieser Kurve ist ersichtlich, daß bei Zunahme der Salzkonzentration das Sedimentvolumen anfangs stark abnimmt und ein deutliches Minimum bildet, welches bei den Konzentrationen von 30 bis 50 Millimol/Liter

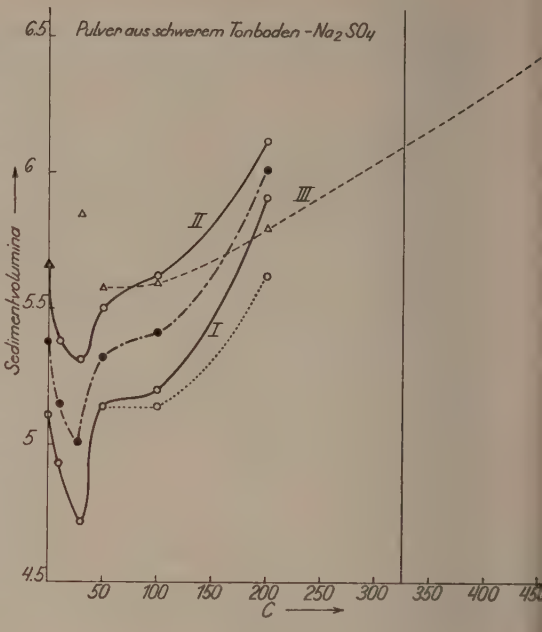


Fig. 9

wieder zunimmt und auf einem Niveau stehen bleibt, das fast jenem in reinem Wasser gleich ist. Bei einer Konzentration von 100 bis 200 Millimol/Liter folgt ein jäher Anstieg der Kurve. Letzterer wird bei länger andauernder Sedimentierung (50—100 Stunden) etwas nach unten verschoben.

Zweite Bestimmungsreihe.

Um festzustellen, inwieweit dieser Gang des Sedimentvolumens sich reproduzieren läßt, bereitete ich noch eine neue Bodensuspension vor, bei der die schwersten Bodenteilchen durch 2—3 Minuten langes Sedimentieren entfernt wurden. Die Bodensuspension wurde in ein anderes Gefäß gesaugt und fast 2 Tage sedimentiert. Nach Entfernen der Trübung wurde das Bodensediment mit etwas destilliertem Wasser verrührt, filtriert und auf einem Membranfilter gewaschen. Nach dem Trocknen wurde die verhärtete Masse verrieben, bis daraus ein feines Pulver entstand. Das endgültige Trocknen fand bei einer Temperatur von 105° C über Nacht statt. Um verdünntere Suspensionen zu erhalten, wurden Proben von je 2,000 g eingewogen und die Werte auf 2,500 g Boden umgerechnet.

Aus diesen Daten ist klar ersichtlich, daß die absoluten Werte der Sedimentvolumina der betreffenden Bodenproben bei diesen parallelen

Tabelle XVIII. Pulver aus schwerem Tonboden—Na_2SO_4. (Zweite Reihe.)

	2,000 g Bodenpulver in 10 ccm Na_2SO_4-Lösung Sedimentvolumina				
	Konzentr. d. Lösung in Millimol/Liter	a) nach 24 Stdn. Sedimentierung	b) umgerechnet für 2,5 g	c) mittlere Werte aus Tabelle XVII	d) Durchschnitt aus Spalten b) und c)
1.	0 (Wasser)	4,53	5,66	5,11	5,38
2.	10	4,30	5,38	4,93	5,15
3.	30	4,25	5,31	4,72	5,01
4.	50	4,40	5,50	5,14	5,32
5.	100	4,50	5,62	5,20	5,41
6.	200	4,90	6,12	5,91	6,01

Reihen nicht zusammenfallen, doch ist die allgemeine Tendenz der Änderung die gleiche. Dies geht auch aus Fig. 9 hervor, wo die Zahlen aus den Spalten b und c aus der Tabelle XVIII durch die Kurven I und II dargestellt sind. Diese haben fast gleiche Form, sind aber deutlich voneinander unterschieden. Dies ist darauf zurückzuführen, daß beide Versuchsreihen nicht unter vollkommen identischen Bedingungen vorgenommen wurden.

Infolge Adsorption und eventueller Austauschreaktionen werden in beiden Reihen verschiedene Veränderungen der Konzentration der Na_2SO_4-Lösungen eintreten, so daß eben die absoluten Werte der entsprechenden Sedimentvolumina nicht zusammenfallen können.

In beiden Versuchsreihen ist aber der allgemeine Gang beider C—SV-Kurven vollkommen reproduzierbar. In einem solchen Falle würde die resultierende punktierte Kurve der Fig. 9, die aus den Zahlen der letzten Spalte der Tabelle XVIII gewonnen ist, die Änderung des Sedimentvolumens des untersuchten schweren Tonbodens in Natriumsulfatlösungen darstellen.

Dritte Bestimmungsreihe.

Ein Teil der schweren Tonbodenprobe wurde mit destilliertem Wasser verrührt, die gröbsten Bestandteile durch 2—3 Minuten währendes Sedimentieren entfernt und die filtrierte Masse bei einer Temperatur von 105° C im Thermostaten 50 Stunden lang getrocknet. Je 2,500 g wurden mit Natriumsulfatlösung 40 Minuten verrührt, wobei die Viskosität der Suspension derart zunahm, daß diese sich zum Schlusse in eine Paste verwandelte. Es ist natürlich, daß bei diesen Bedingungen übereinstimmende Ergebnisse nicht zu erwarten waren. Trotzdem gebe ich in Tabelle XIX die gefundenen Werte auch dieser Versuchsserie. Die Kurve III (Fig. 9) zeigt immerhin dieselbe Tendenz wie die ersten zwei Versuchsserien.

Aus dieser dritten Versuchsreihe ergibt sich, daß zur Vermeidung zu dichter Suspensionen die eingewogenen Mengen geringer sein müssen. Jedoch sollen prinzipiell die Proben unter möglichster Beibehaltung identischer Bedingungen ausgeführt werden.

Tabelle XIX. Pulver aus schwerem Tonboden—Na_2SO_4. (Dritte Reihe.)

	2,500 g Bodenpulver in Natriumsulfatlösung 40 Minuten verrührt		
	Konzentration der Lösung in Millimol/Ltr.	Sedimentvolumina nach 24 Stdn.	nach Verrühren
1.	0	5,65	(5,65)
2.	30	5,85	(5,73)
3.	50	5,58	(5,70)
4.	100	5,60	(5,93)
5.	200	5,80	(5,70)
6.	500	6,60	(6,32)

B. Beobachtung der Sedimentationsgeschwindigkeit.

Wenn wir die elektrische Ladung einer Suspension durch Zugabe eines Elektrolyten neutralisieren, wird die Sedimentation beschleunigt infolge der Gruppierung der Teilchen zu gröberen und schweren Aggregaten. In diesem Falle ist die Anziehungskraft zwischen den einzelnen Teilchen kleiner als jene, welche zwischen einem kleinen Teilchen und einer großen Masse wirkt und welche die Ursache des Haftvermögens ist. Immerhin aber wäre zu erwarten, daß die Anziehungskraft zwischen den Teilchen einer elektrisch neutralen Suspension und ihr Haftvermögen proportional zueinander wären. Das heißt, daß bei Zunahme des Haftvermögens die Gruppierung der Teilchen zu schweren Aggregaten beschleunigt und parallel damit die Sedimentationsgeschwindigkeit gesteigert werden müßte.

Um zu sehen, inwieweit diese Annahme durch Versuche bestätigt wird, wurde ein Fall gewählt, der von A. von Buzágh und Irma Zimmermann[26]) veröffentlicht wurde. Dabei wurde beobachtet, ob — wie bei den beiden Autoren — mit steigender Essigsäurekonzentration die Sedimentationsgeschwindigkeit dem Gang der Haftzahl einer Quarzsuspension folgt.

[26]) A. von Buzágh und Irma Zimmermann, Kolloid-Z. **84**, 16 (1938).

Nach diesen Autoren geht die sinus α—C-Kurve durch ein Maximum (bei C = 0,53 Mol/Liter, α = 24,7) später durch ein Minimum (bei C = 7 Mol/Liter, α = 17,7) und schließlich steigt sie wieder an. Es ist zu erwarten, daß bei jenen Konzentrationen der Essigsäure, die dem kleinsten Abreißwinkel und folglich einer großen Solvathülle der Teilchen entsprechen, eine Stabilisation der Suspension bzw. langsameres Sedimentieren erfolgt, statt am Ende der Kurve, wo eine Zunahme des Haftvermögens infolge der Dehydratisation der Suspension vorliegt.

Experimentelles:

Darstellung des reinen Quarzpulvers.

Zuerst bereitete ich mir eine Quarzsuspension mit Teilchen derselben Größenordnung vor, mit welchen die genannten Autoren gearbeitet hatten. Zu diesem Zwecke wurde ein gereinigtes Präparat von E. Merck verwendet, welches vorher mit 6 n Salzsäure [nach G. Krauss[27])] ausgekocht worden war.

Die Quarzsuspension wurde durch ein Membranfilter filtriert, mehrmals mit siedendem Wasser gewaschen, abermals 5—10 Minuten mit reinem Wasser gekocht, filtriert und so weiter. Dies wurde mehrmals bis zum vollkommenen Verschwinden der Chlorionen wiederholt. Danach wurde eine stark verdünnte Quarzsuspension bereitet und einer fraktionierten Sedimentation unterworfen. Die Verdünnung der Suspension ist in diesem Falle eine unumgängliche Notwendigkeit, um der Anhäufung von Teilchen verschiedener Größen zu entgehen. Darum wurde die fraktionierte Sedimentation mit reichlich Wasser und in breiten Gefäßen vorgenommen. Hierbei war das Niveau der Flüssigkeit immer 10 cm über dem Boden. Nach einem gründlichen Umrühren der Suspension wurde dieselbe der Sedimentation überlassen, und die Zeit des Beginnes der Sedimentation vermerkt. Zuerst sedimentieren die gröberen Teilchen, dann die weniger groben und so weiter. In einem bestimmten Zeitintervall wurde die Sedimentierung unterbrochen und die schwimmende Suspension in ein anderes Gefäß abgesaugt. Auf diese Weise erhält man zwei Fraktionen: Eine gröbere, welche das Sediment bildet und eine feinere, welche in dieser Zeit nicht niedergeschlagen ist. Die erste Fraktion ist mit kleineren Teilchen vermengt. Um auch diese herauszuziehen, ist die mehrmalige Wiederholung dieser Manipulation mit der gröberen Fraktion nötig, bis sich die Flüssigkeit über dem Sediment klärt.

[27]) G. Krauss, Kolloid-Beih. **25**, 300 (1927).

Zuerst arbeitete ich mit jener Fraktion mit einem Teilchendurchmesser von 20 bis 50 μ, welche zwischen 2 und 7 Minuten nach Atterberg u. a. sedimentiert[28]). Eine zweite Fraktion sedimentierte in einem Zeitraum zwischen $7^1/_2$ und 30 Minuten, was einer Teilchengröße von 10 bis 20 μ entspricht. Von ungefähr der gleichen Ordnung sind auch die Teilchen, mit welchen A. von Buzágh und I. Zimmermann (r = 16,8 μ) gearbeitet haben. Die so zubereitete reine Quarzsuspension wurde in einem Membranfilter abgesaugt und trocknete in einem Dampf-Trockenschrank.

Ausführung der Beobachtungen.

Von diesem Quarzpulver wurden Proben von je 0,300 g[29]) mit Essigsäure in den gleichen Konzentrationen, mit welchen A. von Buzágh und I. Zimmermann arbeiteten, suspendiert.

Bezeichnung der Reagenzgläser.

von links nach rechts	1	2	3	4	5
Mol/Liter Essigsäure	0,081	0,53	1,4	1,75	3,50
von links nach rechts	6	7	8	9	10
Mol/Liter Essigsäure	5,25	7	10,5	12,2	14

Der Inhalt sämtlicher Glasröhren wurde gleichmäßig geschüttelt und der Sedimentierung überlassen. Beim ersten Glase ist rasches Sedimentieren in den stärker verdünnten Lösungen der Essigsäure bemerkbar, welches nach rechts (d. h. nach der Seite der stärker konzentrierten Lösungen) immer langsamer wurde. Die Suspensionen wurden mehrmals täglich geschüttelt, die Erscheinung blieb immer dieselbe. Am siebenten Tage wurden einige Aufnahmen der Sedimentation nach einmaligem Schütteln (Teilchengröße 20—50 μ) gemacht.

Eine Aufnahme ist in Fig. 10 wiedergegeben. Hier zeigt sich, wie nach 2 Minuten die Suspension in den ersten beiden Glasröhren vollständig sedimentiert ist, während bei den konzentrierteren Lösungen das Absetzen langsamer vor sich geht. In der Aufnahme ist ein Maximum der Höhe der unvollständig sedimentierten Suspensionen zu bemerken, die nicht am Ende, sondern etwa bei den Konzentrationen 5,25 bis 7 Millimol/Liter, d. h. etwa in der Gegend liegt, wo der von A. von Buzágh und I. Zimmermann gefundene Abreißwinkel am kleinsten ist.

Derselbe Versuch wurde mit polydisperser Quarzsuspension wiederholt, indem zur ersten

[28]) Atterberg u. a., Kolloid-Beih. **25**, 306 (1927).

[29]) A. von Buzágh und I. Zimmermann, loc. cit.

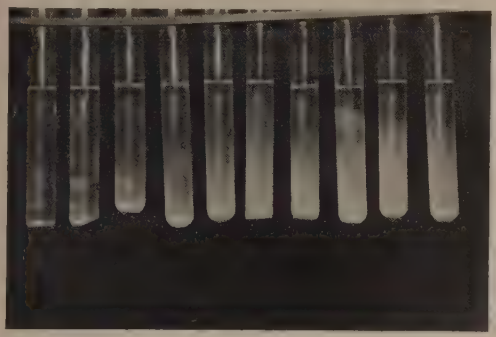


Fig. 10

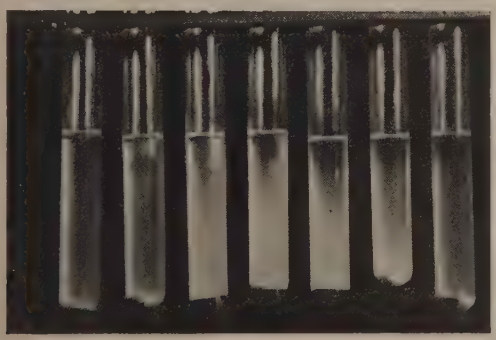


Fig. 11

Suspension noch 0,2 g feines Quarzpulver mit der Teilchengröße in der Ordnung 10 bis 50 μ beigemischt wurde. Um eine elektrisch neutrale Suspension zu erhalten, kam zu jedem Gläschen 10 Tropfen gesättigte Kalziumchloridlösung, um die negative Ladung der Suspension zu neutralisieren, welche nach A. von Buzágh sogar bei den größten Konzentrationen der Essigsäure, wenn auch sehr schwach, bemerkbar ist.

Nach dem Durchschütteln sedimentierte zuerst die Suspension in stark verdünnten Lösungen; in jenen von mittlerer Konzentration blieb die feinere Trübung länger stabil. In den konzentriertesten Säurelösungen bemerkte man eine Abnahme der Trübung. Dies zeigt, daß hier die Sedimentation etwas rascher vorwärts schreitet als bei Lösungen mit mittlerer Konzentration, wo nach A. von Buzágh und I. Zimmermann die Suspension am stärksten hydratisiert sein soll.

Diese, wenn auch nur qualitativen Ergebnisse, bestätigen die Annahme, daß zwischen der Sedimentationsgeschwindigkeit einerseits und dem Haftvermögen der Teilchen anderseits wirklich ein Parallelismus besteht.

Allerdings folgt die Sedimentsgeschwindigkeit der Zunahme der Konzentration der Essigsäure nicht in demselben Maße dem Abreißwinkel, der bei hohen Konzentrationen einen ziemlich steilen Anstieg zeigt. Dies könnte durch den Umstand erklärt werden, daß der von den Autoren gemessene Abreißwinkel (bzw. das Haftvermögen) die Funktion zwischen einem kleinen Teilchen und einer großen Masse aufzeigt, während wir bei der Sendimentation eine Anziehung nur zwischen Teilchen von sehr kleiner Masse haben.

Wenn wir annehmen, daß die Sedimentationsgeschwindigkeit in Verbindung mit dem Haftvermögen steht, könnten wir ihre Veränderung erklären, indem wir jene Beurteilung anwenden, welche die genannten Autoren in bezug auf die sinus α—C-Kurve gemacht haben. Und zwar wäre die schnellste Sedimentierung in stark verdünnten Essigsäurelösungen auf die Wasserstoffkationen zurückzuführen zufolge der größten elektrolytischen Dissoziation der Essigsäure. Das Minimum der Sedimentationsgeschwindigkeit würde der stärksten Hydratisierung der Suspension bei entsprechender Essigsäurekonzentration entsprechen. Schließlich würde bei ihrer größten Konzentration eine beschleunigte Sedimentierung als Folge einer Dehydratisation eintreten.

Zusammenfassung.

Die vorliegende Arbeit stellt einen Versuch dar, den Einfluß von Art, Valenz und Konzentration der Ionen auf die Sedimentation der Bodenteilchen, und zwar sowohl auf die Sedimentvolumina als auch die Sedimentationsgeschwindigkeit festzustellen.

Zunächst wurden die Sedimentvolumina von Kaolin- und Quarzpulvern in verschiedenen Salzlösungen beobachtet. Wie bekannt, bilden diese beiden die wichtigsten Bodenbestandteile und vertreten vom kapillarchemischen Standpunkte aus zwei entgegengesetzte Typen: Das Kaolin hat eine stark entwickelte innere Oberfläche, während das Quarzpulver vorzugsweise äußerlich dispergiert ist und eine geringere Oberfläche besitzt. Weiterhin wurden Gemische der untersuchten Kaolin- und Quarzpulver beobachtet und schließlich einige Versuche mit Bodenproben angestellt.

1. Die stärksten Veränderungen in Abhängigkeit von Art und Konzentration der Salzlösungen zeigten die polydispersen Kaolinpulver.

Dafür ist die außerordentlich große innere Oberfläche des Kaolins verantwortlich. Die Gültigkeit der Wertigkeitsregel erwies sich hierbei.

Bei den einwertigen Natriumionen zeigt das Sedimentvolumen anfangs bei steigender Salzkonzentration ein geringes Maximum, nach welchem es rasch abnimmt, um (bei Konzentrationen von ca. 200 Millimol/Liter) ein Minimum zu erreichen und schließlich einen geringfügigen Anstieg aufzuweisen. Bei den zweiwertigen Kalziumkationen wurde eine Tendenz des Sedimentvolumens zum Verbleiben auf einem ziemlich konstanten Niveau beobachtet. Das dreiwertige Aluminiumion übt den stärksten Einfluß aus. In Aluminiumchloridlösungen beginnt das Sedimentvolumen des Kaolinpulvers schon bei Konzentrationen von ungefähe 0,01 Millimol/Liter rasch anzusteigen. Bei der Konzentration von 5 Millimol/Litern etwa erreicht dieses ein ungewöhnlich hohes Maximum, während gleichzeitig das Kaolin eine lockere Struktur annimmt. Später folgt ein rascher Abfall, bei welchem der rechte Schenkel der Kurve fast in jenen der entsprechenden Natriumchloridkurve übergeht.

Es ist möglich, daß das Aluminiumchlorid auf die Kaolinsuspension umladend einwirkt und das größere Maximum mit dem isoelektrischen Punkt zusammenfällt. Hier haften die Kaolinteilchen aneinander, anstatt einander abzustoßen und vorbeizugleiten; indem sie dicht beisammenbleiben, bilden sie ein lockeres und dadurch größeres Sedimentvolumen.

Die Form der C—SV-Kurve des Kaolins bei ein- und zweiwertigen Anionen ähnelt der bei den einwertigen Kationen beobachteten, mit dem Unterschiede, daß bei den zweiwertigen SO_4-Ionen diese etwas nach links, d. h. nach der Richtung der schwächeren Konzentrationen verschoben ist.

2. Die absoluten Werte der Sedimentvolumina der polydispersen Quarzpulver in Salzlösungen stehen einander viel näher, als dies beim Kaolin der Fall war. Das steht wohl in Zusammenhang mit der geringeren äußeren Oberfläche des Quarzpulvers. Auch hier gilt die Wertigkeitsregel. Sämtliche beobachteten Sedimentkurven geben Knicke, welche mit steigender Wertigkeit sich nach der Seite der schwächeren Konzentrationen verschieben. Außerdem verschieben sich die rechten Teile der Kurven etwas nach unten, während bei den dreiwertigen Aluminiumkationen die SV-Kurve wieder gleichlaufend, aber nach oben verschoben ist. Bei Natriumsulfatlösungen ist der Einfluß der einwertigen Kationen auf das Sedimentvolumen des Quarzpulvers mit dem zweiwertigen SO_4-Anion komplizierter.

3. Die Beobachtung einiger Mischungsreihen derselben Kaolin- und Quarzpulver zeigt, daß die Sedimentvolumina sich additiv ergeben und wie von der Konzentration, auch von der Wertigkeit der vorhandenen Ionen abhängen.

4. Schließlich wurden auch einige Untersuchungen über die Veränderungen der Sedimentvolumina von Bodenproben in Natriumsulfat- und Kalziumchloridlösungen ausgeführt.

Eine Bodenprobe, 12mal je 12—24 Stunden geschlemmt und möglichst vollkommen von löslichen Salzen und stark dispergierten Bestandteilen befreit, gab eine C—SV-Kurve, deren Form durchaus jener ähnelte, die mit reinem Quarzpulver und den gleichen Lösungen erhalten wurde.

Parallel durchgeführte Untersuchungen von schwerem Tonboden in Natriumsulfatlösungen lieferten C—SV-Kurven, die sehr gut reproduzierbar waren. Aus Fig. 9 ist ersichtlich, daß mit zunehmender Konzentration der Na_2SO_4-Lösung das Sedimentvolumen des schweren Tonbodens anfangs rasch bis zu einem tiefen Minimum abnimmt, danach wieder steigt, konstant bleibt und zum Schluß einen steilen Anstieg ergibt.

5. Aus den Beobachtungen über die Sedimentationsgeschwindigkeit des Quarzpulvers in Lösungen von Essigsäure (Fig. 10 und 11) ist ersichtlich, daß bei steigender Konzentration sich parallel dem Haftvermögen diese ändert. Wo die entsprechende sinus α—C-Kurve nach A. von Buzágh und I. Zimmermann[30]) ein Minimum ergibt, welches der stärksten Hydratisation entspricht, ist die Höhe der nicht sedimentierten Quarzpulver am größten.

* * *

Ich erfülle eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. Wolfgang Ostwald meinen herzlichsten Dank für sein Interesse für diese Arbeit, wie auch für sein freundliches Entgegenkommen auszudrücken.

[30]) A. von Buzágh und I. Zimmermann, Kolloid-Z. **84**, 16 (1938).

Wissenschaftliche und technische Sammelreferate

Die Vorgänge bei der Scheidesaturation mit Berücksichtigung der kolloidchemischen Reaktionen.

Von O. Janacek (München). (Eingegangen am 10. Januar 1940)

Der vom chemischen Standpunkte aus interessanteste Vorgang bei der Rübenzuckerfabrikation ist die Scheidesaturation. Alle anderen Arbeitsprozesse sind vorwiegend physikalischer Art.

Die chemischen und physikalischen Vorgänge bei der Ca-Scheidung und CO_2-Saturation der Rübensäfte wurden eingehenden Untersuchungen unterzogen, doch sind die diesbezüglichen Ansichten der einzelnen Autoren sehr geteilt.

Unzweifelhaft spielen sich neben den Molekularreaktionen auch kolloidchemische Vorgänge ab; ein Teil der Forscher schreibt letzteren — und dies mit vollem Recht — den wesentlichsten Reinigungseffekt zu.

Um die Vorgänge bei der Scheidesaturation richtig beurteilen zu können, muß die Zusammensetzung der Zuckerrübe als solche ausführlicher besprochen werden.

Im vorliegenden Falle ist nur die Zusammensetzung der Zuckerrübenwurzel (Beta vulgaris var. Rapa) von Interesse, da die Rübenblätter für die Zuckerindustrie unmittelbar nicht in Frage kommen.

1. Die Rübenwurzel besteht aus dem Marke und dem Rübensafte, von welchen das erstere in kaltem Wasser unlöslich, letzterer jedoch chemische Verbindungen enthält, welche beim Zusammentreffen mit Wasser entweder molekulardispers oder kolloiddispers löslich sind.

Die prozentuale Zusammensetzung der Rübenwurzel entspricht nachfolgenden Mittelwerten:

Wasser	76,4 Proz.
Stickstoffhaltige Substanzen	1,05 „
Fettstoffe	0,12 „
Saccharose	16,5 „
Stickstoffreie Extraktstoffe	2,92 „
Rohfasern	1,16 „
Asche	0,75 „

Die Zusammensetzung der Asche schwankt innerhalb weitgesteckter Grenzen:

K_2O	40—60	Proz.
P_2O_5	10—20	„
Cl	5— 9	„
Mg	5—10	„
SO_3	5—10	„
CaO	5—10	„
Fe_2O_3	2— 4	„
SiO_2	0,1—12,0	„
Na_2O	0,1— 6	„
Li	0,01 (nicht obligatorisch)	

Außerdem sind spurenweise Mn, Ti, V vorhanden, und manchmal, wenn die Bodenverhältnisse darnach beschaffen sind, kann man auch Sr, B, Cs, Cu, Rb, J, Sc, As, Tl und Zn nachweisen.

Der Eiweißstickstoffgehalt reifer Rüben macht etwa 58 Proz. des Gesamtstickstoffes aus; das Verhältnis von Eiweißstickstoff zu Amidstickstoff ist sehr verschieden.

A. Das Rübenmark.

Die Menge des Rübenmarkes macht etwa 4,5 Proz. des Rübengewichtes aus, und es hat ungefähr nachfolgende Zusammensetzung[1]):

Kohlenhydrate:		
a) Pektose (Protopektin)		
1. Araban	31,1 —40,6	Proz.
2. Pektinsäure (Hexuronsäure)	25,5 —41,03	„
b) Glukozellulose	14,29—27,0	„
Methylalkohol	2,4 — 5,0	„
Rohprotein	6,6 — 7,4	„
Asche	4,5 — 6,6	„

Die Pektinstoffe sind Gemische von Pentosanen und Galaktanen, bei deren Hydrolyse Pentosen bzw. Hexosen (Galaktose) entstehen.

In frischen Rüben hat man etwa 1,1—1,65 Proz. Pentosane festgestellt, in Rübenschnitzeln entspricht ihre mengenmäßige Anwesenheit 18,4—28,23 Proz. der Trockensubstanz und im ausgelaugten „Mark" 21,4—24,66 Proz. der Trockensubstanz.

Aus trockenen Schnitzeln kann man bis zu 15 Proz. Arabinose darstellen, aus dem Rübenbrei etwa 4—5 Proz.

In verholzten Rübengeweben trifft man auch häufig das Mannon (Mannose-Zellulose) an.

Die im Rübenmarke vorhandene Pektose ist meist unlöslich und läßt sich in unverändertem Zustande kaum isolieren; ihre Umwandlungsprodukte sind im Rübensafte reichlich vorhanden, wie z. B. das Pektin, Parapektin und die Pektinsäure. Diese bezeichnete man früher als Metapektinsäure, die mit der Arabinsäure (Arabin, Rübengummi), Meta-Arabinsäure und wohl auch mit dem Parapektin, Araban, γ-Galaktan, Galaktoaraban und der Arabonsäure identisch sind; die endgültigen Umwandlungsprodukte aller dieser verschiedentlich bezeichneten Substanzen sind die Arabinose, welche man früher auch Pektinose oder Pektinzucker nannte, und die Galaktose.

Entgegen der ursprünglichen Annahme, daß eine wasserlösliche und sauer reagierende Arabinsäure vorhanden sei, welche beim Erhitzen auf 130° C in eine unlösliche Modifikation — die Meta-Arabinsäure — übergehe, bestreiten Votoček und Šebor[2]), daß die vermeintliche Arabinsäure überhaupt ein einheitlicher Körper sei.

Wie bereits erwähnt wurde, ist die Meta-Arabinsäure in Wasser unlöslich und quillt beim Kochen nur auf; sie wird aber beim Kochen mit Alkalien oder Kalk gelöst.

Die Arabinsäure wird demnach bei der Diffusion, welche bei etwa 80° C erfolgt, gelöst, und da eine höhere Temperatur aus verschiedenen Gründen unzulässig ist, verbleibt sie auch im Diffusionssafte. Je mehr Pülpe in letzterem zurückbleibt, um so mehr

[1]) Gaertner, Zbl. Zuckerind. **28**, 781 (1920); Z. Ver. dtsch. Zuckerind. **69**, 233 (1919).

[2]) E. Votoček und Šebor, Z. Zuckerind. i. B. **24**, 1 (1899).

Meta-Arabinsäure wird bei der nachfolgenden Kalkscheidung in lösliche Arabinsäure übergeführt.

Allgemein läßt sich sagen, daß das Rübenpektin wahrscheinlich ein Gemenge von Arabinose- und Galaktose-liefernden Verbindungen ist.

Bei der Hydrolyse des Rübenmarkes entsteht die ebenfalls gut wasserlösliche β-l-Arabinose, als deren Muttersubstanz das im Rübenmark vorhandene Araban anzusprechen ist. Die Abspaltung des Arabans aus Pektin erfolgt schon durch die Einwirkung von heißem Wasser.

Ein weiterer interessanter Pektinstoff ist das γ-Galaktan, aus welchem bei der Hydrolyse die Galaktose entsteht; γ-Galaktan löst sich teilweise schon in heißem Wasser, vornehmlich aber in heißen Alkalilaugen. Wegen seines hohen optischen Drehungsvermögens verursacht es bei der Polarisation die Feststellung von sogenanntem „Pluszucker".

Das Araban ist ein normales Glucid, das Pektat ist eine Verbindung der Galakturonsäure. Beim Abbau liefern beide Pektinstoffe als Endprodukte das Furfurol und einen Zucker.

Ein besonderes Kennzeichen der Pektinstoffe, welches auch deren Eigenschaften einschneidend beeinflußt, ist die Anwesenheit der Tetragalakturonsäure, welche den Pektinsäurekern darstellt.

Als Quelle der Herkunft des Arabans und des Pektates ist anscheinend der interzelluläre Bindestoff anzusehen[3]). Rüben mit fester Struktur und kleineren Zellen, also unreife Rüben, liefern am meisten Pektinstoffe. Beim Einmieten, besonders beschädigter Zuckerrüben, tritt eine Erweichung des erwähnten interzellularen Bindestoffes ein. Die Anwesenheit der oben erwähnten Pektinstoffe wurde im Rübenmarke einwandfrei nachgewiesen[4]).

Durch Kalkhydrat werden nur die Pektate ausgeflockt, wogegen das Araban, besonders in Gegenwart von Saccharose, in Lösung verbleibt.

Das Araban ist in Wasser bei einer Temperatur von weniger als 65° C in geringer Menge löslich, das Pektat jedoch ist praktisch als unlöslich zu bezeichnen. Bei höheren Temperaturen, vor allem aber, wenn die Zuckerrüben bereits längere Zeit eingemietet waren, gehen beide Pektinstoffe in ziemlich reichlichem Ausmaße in Lösung.

Außer den genannten Stoffen können im Rübenmarke bei vorhergehender Einwirkung thermophiler Bakterien auch Dextran und Lävulan vorhanden sein, welche bei der Säurehydrolyse Dextrose bzw. Fruktose liefern.

Die Pektinstoffe stehen zu den Kohlenhydraten in sehr naher Beziehung, denn sie werden bei der Säurehydrolyse zu Monosen abgebaut.

Bei der Extraktion mit kochendem Wasser geht das unlösliche Pektin in das lösliche Hydropektin über[5]); letzteres besteht aus 25—30 Proz. l-Araban und 33—75 Proz. des rechtsdrehenden Ca-Mg-Salzes der Pektinsäure ($C_{43}H_{62}O_{37}$), aus welcher bei der Hydrolyse die d-Galaktose, die d-Galakturonsäure u. a. als Polygalakturonsäuren abgeschieden werden; das Kalziumsalz der Polygalakturonsäure ist die Ursache des Gelatinierungsvermögens der Pektine.

Die Rübenschnitzel enthalten etwa 45—50 Proz. Pektin, welches bei der Hydrolyse neben l-Arabinose (aus Araban) auch noch ein Galaktouronid, nämlich die Glukuronsäure liefert.

Das Rübenmark enthält vielleicht zwei Galaktouronide, welche d-Galakturonsäure liefern ($C_6H_{10}O_7$), oder es besteht aus Galaktouronid, Araban und Galaktan.

Die Pektinsäure ist wahrscheinlich eine Galaktose-Galakturonsäure oder eine d-Tetragalakturonsäure.

Die Pektinstoffe werden durch Alkalilaugen in der Kälte als voluminöse Gallerten abgeschieden, in der Wärme gehen sie in Lösung; nur mit Ätzkalk liefern sie meist gut filtrierbare voluminöse Niederschläge.

In den Säften zersetzter Rüben sind organische Kalisalze vorhanden, welche sich mit freiem Kalk zu organischen Kalziumsalzen und freiem Alkali umsetzen; letzteres wirkt auf die ausgefällten Pektinstoffe peptisierend ein. Hervorzuheben wäre wohl noch, daß die pektinsaueren Kalziumsalze bei der CO_2-Saturation nicht zerlegt werden.

Ein weiterer Bestandteil des Rübenmarkes ist die Zellulose, welche bekanntlich kein einheitlicher Körper ist, sich in Wasser nicht löst und von verdünnten Alkalien nur unmerklich angegriffen wird. Die gleichfalls anwesende Hämizellulose wird verhältnismäßig leicht hydrolysiert, und es entstehen dabei aus dieser die d-Mannose, manchmal auch d-Galaktose und l-Arabinose.

Neben den Pektinstoffen sind die Eiweißstoffe die wichtigsten Kolloide, welche in der Rübenzuckerfabrikation eine Rolle spielen. Das Eiweiß ist im Rübenmark als Nuklein vorhanden. Die Anwesenheit weiterer stickstoffhaltiger Markbestandteile, die man praktisch als unlöslich bezeichnen darf, wie der Pflanzenfibrine, Globuline u. dgl. wird wohl vermutet, sie konnte aber bisher nicht erwiesen werden.

In verholzten Rüben finden sich auch noch das Lignin und Koniferin vor, doch handelt es sich dabei um Ausnahmsfälle.

Die anorganischen Rübenmarksbestandteile sind mit jenen, wie sie bei der Zusammensetzung der Zuckerrübe angeführt wurden, wesensgleich.

B. Der Rübensaft.

Der Saft reifer Zuckerrüben enthält neben Wasser, welches zum Großteil kolloid gebunden ist und demnach auch unter Druckanwendung nicht entfernt werden kann, in erster Linie 14—23 Proz. Saccharose, daneben aber auch Invertzucker, Raffinose sowie organische und anorganische Nichtzucker.

Alle Bestandteile des Rübensaftes, außer der Saccharose, müssen im Verlaufe der Rübenzuckerfabrikation weitmöglichst entfernt werden, da sie die Saccharose mehr oder minder am Auskristallisieren behindern.

Ein Teil dieser „Nichtzuckerstoffe" läßt sich bei der Saftreinigung verhältnismäßig einfach entfernen, und man nennt sie deshalb die „unschädlichen Nichtzucker"; andere verbleiben jedoch in den Säften und führen letzten Endes zur Melassebildung, weshalb man sie die „schädlichen Nichtzucker" oder „Melassebildner" nennt. Zu den letzteren gehören vornehmlich die Schwefelsäure, das Chlor und die Alkalien sowie die Aminosäuren sowie deren Amide, das Betain und die Purinbasen. Alle letztgenannten organischen Verbindungen enthalten Stickstoff, welchen man demzufolge als „schädlichen Stickstoff" im Gegensatz zum

[3]) H. Colin, Publ. Inst. belge Améliorat. Betterave **3**, 145 (1935).

[4]) H. Colin, Bull. Ass. Chimistes **52**, 95 (1935).

[5]) F. Ehrlich und B. Sommerfeld, Biochem. Z. **168**, 263 (1926); F. Ehrlich, Dtsch. Zuckerind. **49**, 1046 (1924); Chemiker-Ztg. **41**, 197 (1917).

„unschädlichen Eiweißstickstoff", welcher verhältnismäßig einfach beseitigt werden kann, bezeichnet.

Es sollen nun die im Rübensafte vorkommenden Verbindungen kurz charakterisiert werden und besonders auf ihr Verhalten bei der Kalkscheidung Rücksicht genommen werden.

I. Organische N-freie Nichtzucker:

a) Säuren. Die Beseitigung der Säuren gehört zu den wichtigsten Aufgaben der Zuckerfabrikation, da deren Anwesenheit eine Inversion der Säfte verursacht.

Von den einbasischen sauerstoffreien Säuren sind in der Regel im Rübensafte höchstens Spuren vorhanden.

Die allfällig anzutreffenden Vertreter dieser Gruppe sind durchwegs in Wasser löslich, desgleichen ihre Kalziumsalze.

Von den Dikarbonsäuren trifft man die Oxalsäure (0,06—0,22 Proz.), die Malon-, Bernstein-, Glutar- und Adipinsäure an, welche als solche zwar in heißem Wasser löslich sind; im Gegensatz dazu sind ihre Kalziumsalze schwer- oder unlöslich. Da diese Säuren im Rübensafte an Alkalien oder NH_3 gebunden sind, werden bei der Kalkscheidung die Alkalihydroxyde frei, welche dann auf die vorhandenen Kolloide peptisierend einwirken.

Von den dreibasischen Säuren wäre die Trikarballylsäure zu erwähnen, deren Anwesenheit in der Zuckerrübe zwar noch nicht nachgewiesen ist, so daß die Vermutung besteht, daß sie sich erst während des Einmietens oder gar erst im Verlaufe der Fabrikation über Akonitsäure aus der Zitronensäure bildet. Wie dem auch sei, sowohl die Säure selbst als auch deren Kalksalz sind im Wasser oder im Rübensafte leicht löslich.

Von den Oxysäuren, welche in sich den Charakter eines Alkoholes und einer Säure vereinigen und dementsprechende Derivate, wie Salze, Ester, Amide einerseits und Äther, Amine u. dgl. anderseits zu bilden vermögen, wäre zu sagen, daß die in Frage kommenden einbasischen Oxysäuren wie die Glykolsäure und Milchsäure in heißem Wasser und auch im Rübensafte löslich sind; desgleichen ihre Kalziumsalze. Die Milchsäure ist zwar im Rübensafte selbst nicht vorhanden, entsteht aber vorwiegend durch Kalkeinwirkung aus der Saccharose, welche in C_3-Ketten aufgespalten wird.

Eine etwas eigenartige Stellung nehmen die zweibasischen Oxysäuren ein. In diese Gruppe gehören die l-Äpfelsäure und die d-Weinsäure, welche ebenso wie ihre Alkalisalze in Wasser löslich sind; die Löslichkeit des Kalksalzes der l-Äpfelsäure, welche bei gewöhnlicher Temperatur gering ist, nimmt mit steigender Erwärmung bis 60° zu, um dann wieder rasch abzunehmen.

Das neutrale Kalziumsalz der Weinsäure ist in kaltem Wasser unlöslich, in heißem Wasser leichter löslich; die saueren Tartrate sind leichter löslich als die neutralen.

Die drei vorhandenen dreiwertigen Oxysäuren, die Zitronensäure, Oxyzitronensäure und Akonitsäure sind in Wasser leicht löslich, ihre Kalksalze sind jedoch schwer- oder unlöslich.

Als Vertreter der einbasischen Aldehydsäuren wäre nur die Glyoxalsäure zu nennen, welche als Aldehyd reduzierende Eigenschaften aufweist (reduziert Fehling'sche Lösung) und in Wasser leicht löslich ist; im Gegensatz dazu ist deren Kalziumsalz in Wasser schwer löslich, sie wird aber beim Kochen mit überschüssigem Kalkwasser quantitativ in Kalziumglykolat und Kalziumoxalat übergeführt.

Nach A. Neville[6]) ist im Rübensafte ungefähr 0,1 Proz. Rohfett vorhanden, welches aus Palmitin-, Öl- und Erukasäure besteht. Die sich bei der Kalkscheidung bildenden Kalkseifen sind in Wasser unlöslich und gehören in die Gruppe der hydrophoben Kolloide. Es werden bei der Kalkscheidung demnach alle Fettsäuren gefällt.

Die in der Zuckerrübe vorhandenen Phytosterine, welche in die Gruppe der Lipoide gehören, sind hochmolekulare Alkohole und sind in Wasser unlöslich.

Es ist noch nicht einwandfrei festgestellt, ob im Rübensafte 2 oder 3 Saponine anwesend sind. Wichtig ist die Feststellung, daß das Saponin in naher Beziehung zu der Rübenharzsäure steht. Das Spaltprodukt der Saponine ist das Zuckerrübensapogenin, welches mit dem früher als Rübenharzsäure bezeichneten Stoff bzw. mit dem Oleanol der Olivenblätter und dem Karyophyllin der Gewürznelken identisch ist. Ebenso ist das ursprünglich angenommene Isocholesterin mit der Rübenharzsäure wesensgleich.

Die Saponine sind stickstoffreie Glukoside und werden durch Alkalien, Säuren und Enzyme in eine Glukose (meist d-Glukose) und einen Alkohol bzw. Phenol oder Aldehyd oder eine Purinbase aufgespalten; es handelt sich demnach um ätherartige Abkömmlinge der d-Glukose. Man unterscheidet sauere und neutrale Saponine, von denen die ersteren in Wasser und Alkalien schwer- oder unlöslich sind und durch tierische Membranen nicht diffundieren; die letzteren sind wasserlöslich und können das sauere Saponin in einer Pseudolösung erhalten.

Im Rübensafte sind etwa 0,053 Proz. Saponine enthalten, welche das große Schaumvermögen der Säfte bedingen; bei der Kalkscheidung werden sie nahezu restlos ausgefällt.

Mit den entsprechenden mengenmäßigen Abweichungen sind im Rübensafte alle jene Pektinstoffe enthalten, welche bereits bei der Besprechung des Rübenmarkes genannt wurden. Sie sind neben den Eiweißstoffen die wichtigsten organischen Kolloidstoffe, die im Rohsafte enthalten sind. Bei der Diffusion gelangen etwa 0,7—1,0 Proz. Pektinstoffe in den Saft, und sie bestehen ihrer Zusammensetzung nach zu etwa 80 Proz. aus pektinsauerem Salz und zu 20 Proz. aus Araban.

Außerdem finden sich im Rübensafte die Vitamine B und wenig C, eine Reihe von Enzymen, wie die Diastase, Invertin, Tyrosinase, Oxydase, Katalase und Peroxydase, weiter Farbstoffe wie Xanthobetinsäure, Erythrobetinsäure und Homogentisinsäure vor. Alle diese Stoffe sind für die Besprechung der Vorgänge bei der Scheidesaturation unwesentlich, da sie in zu geringer Menge vorhanden sind. Desgleichen sollen die in abnormalen, besonders schleimfaulen Zuckerrüben enthaltenen Stoffe, so vor allem das Ca-Mg-Salz der Tetragalakturonsäure sowie die l-Parapektinsäure, welche bei der Hydrolyse Arabinose und Galaktose liefert, nur erwähnt werden.

II. Organische N-haltige Nichtzucker:

Bei der Zersetzung der Eiweißstoffe durch Säuren oder Alkalien entstehen die leicht wasserlöslichen α-Aminosäuren, welche ebenso wie ihre Kalziumsalze in den Säften verbleiben und zu den gefährlichsten Melassebildnern gehören. Als wichtigste Vertreter

[6]) A. Neville, Dtsch. Zuckerind. 36, 769 (1912).

dieser Gruppe wären das Leuzin, Isoleuzin, die Asparagin- und Glutaminsäure zu nennen.

Die gleichfalls im Rübensaft enthaltenen Amide sind in Wasser löslich, sind aber im Gegensatz zu den Aminosäuren verseifbar. Sie werden demnach bei der Ca-Scheidung in die entsprechende Säure und Ammoniak aufgespalten. Dieser Vorgang erfordert längere Zeit, weshalb eine wesentliche Abkürzung der Ca-Scheidungsdauer nicht möglich ist, obzwar dies im Interesse der Peptisationsverhinderung wünschenswert wäre. In dieser Beziehung wirkt sich die Anwesenheit von l-Asparagin (0,01 Proz.) und von Glutamin unangenehm aus.

Über die Anwesenheit der Pflanzenbasen Betain, Cholin und Lezithin wäre zu sagen, daß sich die erstere in einer Menge von 0,2 Proz. im Rübensafte vorfindet, ungemein widerstandsfähig ist und bei der Scheidesaturation keinerlei Veränderungen erleidet. Die Anwesenheit des Cholins im Rübensafte ist noch nicht einwandfrei nachgewiesen worden, und es ist durchaus möglich, daß sich dieses während der Diffusion aus dem Lezithin bildet. Das Cholin selbst wird vom Kalk nur unwesentlich angegriffen, und es entstehen dabei das Glykol und das Trimethylamin.

Der Rübensaft enthält zwei Phosphatide (Lezithine), von denen das eine — Phosphatid A — als Spaltprodukte das Cholin, die Glyzerinphosphorsäure, die Palmitin- und Ölsäure oder die Glutarsäure, das Phosphatid B unter den gleichen Bedingungen Cholin, Glyzerinphosphorsäure, Phosphorsäure und Fettsäure liefert. Es steht allerdings noch nicht einwandfrei fest, ob sich nicht das Phosphatid B aus dem Phosphatid A bildet. Bei der Kalkscheidung erfolgt eine Verseifung, bei welcher der beschriebene Zerfall eintritt.

An den kolloidchemischen Reaktionen, welche sich im Verlaufe der Scheidesaturation abspielen, sind die Eiweißstoffe am stärksten beteiligt, wenn sie auch bei der Saftreinigung keine Schwierigkeiten bereiten. Man konnte allerdings bisher nicht alle vermutungsweise angenommenen Eiweißstoffe im Rübensafte nachweisen.

Beim Abbau der Eiweißstoffe unter Einwirkung von Säuren, Basen und Enzymen entstehen, je nach der Intensität der Agenzien, Propeptone oder Albumosen, dann echte Peptone, Peptide und schließlich die Aminosäuren, über deren unangenehmen Einfluß auf die Zuckersäfte bereits gesprochen wurde. Die Albumosen sind wohl löslich und auch aussalzbar, sie koagulieren jedoch nicht; die Peptone sind wasserlöslich und diffundieren durch tierische Membranen.

Im Rübensafte sind sowohl native Proteine, also einfache Eiweißstoffe, als auch zusammengesetzte Eiweißkörper (Proteide) vertreten. Von den ersteren wäre das Albumin und das Kasein zu nennen, von denen das eine sich durch Löslichkeit in elektrolytfreiem Wasser und durch Hitzekoagulierbarkeit, welche bei etwa 77° C eintritt, auszeichnet, wogegen das Kasein wasserunlöslich ist, sich jedoch in verdünnten Laugen löst, aus welchen es durch Säuren ausgefällt wird; beim Kochen koaguliert das Kasein nicht.

Von den Proteiden, die im Rübensafte vorhanden sind, wären nur die Nukleoproteide zu nennen, welche sich in Wasser lösen, saueren Charakter haben und durch Hitze nicht koaguliert werden. Das in der Melasse angetroffene Vernin u. a. sind jedoch im Rübensafte niemals nachgewiesen worden, so daß die Vermutung naheliegt, daß sich diese erst im Verlaufe der Fabrikation bilden.

Schließlich finden sich im Rübensafte auch noch Vertreter der Harnsäuregruppe vor, und zwar das Monoureid Allantoin, welches allerdings nur im Safte unreifer Rüben in einer Menge von 0,005 Proz. auftritt. Beim Kochen mit Alkalien zerfällt es zunächst in Allantursäure, welche wieder ihrerseits in Harnstoff und Glyoxalsäure aufgespalten wird. Schließlich entstehen aus dem Harnstoff Ammoniak und Kohlendioxyd, wogegen die Glyoxalsäure in Oxalsäure und Glykolsäure zerfällt.

Von den Purinbasen sind das Xanthin, Guanin, Adenin, Hypoxanthin, Heteroxanthin und Karnin in geringen Mengen vorhanden.

2. Nach dieser Einleitung wirft sich nunmehr die Frage auf, welche Vorgänge sich bei der Kalkscheidung und der nachfolgenden CO_2-Saturation abspielen.

Ohne weiteres ist einzusehen, daß sich Molekularreaktionen abwickeln, über welche zwar verschiedentlichst referiert wurde, welche aber trotzdem, um ein geschlossenes Bild über die Vorgänge bei der Scheidesaturation zu geben, kurz erwähnt werden sollen. Daneben kommt es aber zu einer Reihe kolloidchemischer Reaktionen, über welche zum Teil schon E. Gundermann[7]) und O. Janacek[8]) berichteten, doch sollen diese möglichst zusammenfassend besprochen werden, was jedoch nicht zu der Annahme führen soll, daß mit diesem Sammelberichte das vorliegende Thema restlos erschöpft ist.

Vor allem, nachdem die Zusammensetzung des Rübensaftes ziemlich ausführlich besprochen wurde, wirft sich die Frage auf, wie sich der zweite Partner des Scheideprozesses, der Kalk, als solcher verhält.

Darüber hat der Autor an anderer Stelle ausführlich referiert, und es soll nur erwähnt werden, daß der Kalk immer in Form des amorphen, kolloiden Kalkhydrates zur Reaktion gelangt, da das CaO sich in überschüssigem Wasser stets zu kolloidem Kalkhydrat ablöscht und nur durch bestimmte Erreger in die kristallinische Form übergeführt wird. Anderseits wirkt aber auch die Saccharose sowie die anderen vorhandenen Zuckerarten auf allfällig vorhandenes kristallinisches Kalkhydrat peptisierend ein, so daß dieses ebenfalls in Solform umgewandelt wird[9]).

In der Diffusionsbatterie kommt es zu einem normalen Lösungsvorgang der Saccharose, soweit die Zellen beschädigt und deren Inhalt freigelegt ist, außerdem kommt es aber auch zu einer Osmose. Welche physikalischen Vorgänge vorherrschen, ist eine Frage der Rübenschnitzelbeschaffenheit und der Diffusionstemperatur.

Auf die Vorgänge bei der Diffusion soll hier nicht näher eingegangen werden. Die „Kristalloide" gehen bei der Diffusion unbedingt in Lösung, die „Kolloide" koagulieren bei der herrschenden Temperatur teilweise und soweit es sich um den Inhalt verletzter Rübenzellen handelt, gelangt dieser ziemlich restlos in den Diffusionssaft. Es sei besonders darauf hingewiesen, daß die Ausdrücke „Kristalloide" und „Kolloide" nicht im Sinne der Graham'schen Systematik angewendet werden, sondern daß mit ihnen nur ein augenblicklicher Zustand der Materie charakterisiert werden soll, welcher allerdings unter geeigneten Bedingungen derart verschoben werden kann, daß aus einem kolloiden Stoff ein Kristalloid wird und ebenso umgekehrt.

[7]) E. Gundermann, Kolloid-Z. **80**, 376 (1937).
[8]) O. Janacek, Kolloid-Z. **90**, 215 (1940).
[9]) O. Janacek, loc. cit.

Die im Rübensafte enthaltene Kolloidmenge schwankt sehr stark und ist von der Arbeitsweise und dem verwendeten Rübenmaterial abhängig. Normal finden sich im Rübensafte 15—23 Proz. des Eiweißstickstoffes der Rübe vor.

Von den Kolloidstoffen sind es vor allem die Phosphorproteine, die Proteide und die Pektine, welche gelöst werden und in Form von Pseudolösungen in den Saft übergehen; die Albumine werden bei der Arbeit auf der Diffusionsbatterie koaguliert, und soweit sie in verletzten Zellen vorhanden waren, bleiben sie im Safte suspendiert.

Inwieweit alle diese Stoffe in den Diffuseuren und Vorwärmern abgeschieden oder zurückgehalten werden, ist für die vorliegende Arbeit uninteressant. Tatsache bleibt, daß alle in der Einleitung erwähnten Stoffe im Rübensafte vor der Kalkzugabe anzutreffen sind.

Die Kalkscheidung hat zwei wichtige Aufgaben zu erfüllen. Einerseits sollen durch den Kalk die schädlichen Säuren gebunden werden, denn diese bergen eine Inversionsgefahr in sich, anderseits soll aber der Rübensaft gereinigt werden.

Da jede Koagulation in einem so komplizierten Lösungsgemenge, wie es der Rübensaft darstellt, eine Reinigung durch Adsorption zur Folge hat, so erfolgt eine solche auch bereits zum Teil in den Diffuseuren und bei der Vorwärmung; allerdings ist dieser Reinigungseffekt höchstens mit etwa 2 Proz. der Gesamtmenge der Nichtzuckerstoffe zu veranschlagen.

Beim Kalkzusatz wird nun eine Unmenge von Reaktionen ausgelöst. Wenn die Nichtzuckerstoffe des Rübensaftes schon nicht vollständig entfernt werden können, sollen sie zumindest in eine unschädliche Form übergeführt werden.

Es wickeln sich Reaktionen ab, deren einige zu Demonstrationszwecken angeführt seien:

$$K_2SO_4 + Ca(OH)_2 = CaSO_4 + 2\,KOH,$$

$$2\,K_3PO_4 + 3\,Ca(OH)_2 = Ca_3(PO_4)_2 + 6\,KOH,$$

$$\begin{matrix}COOH\\ \vdots\\ COOH\end{matrix} + Ca(OH)_2 = Ca(COOH)_2 + 2\,H_2O.$$

Alle hier gebildeten Kalksalze sind unlöslich und fallen demnach aus.

Es werden aber auch derartige Stoffe gefällt, welche wohl im saueren Diffusionssafte, nicht aber im $Ca(OH)_2$-alkalischen Medium löslich sind; gedacht sei hier vor allem an die Koagulation der Kolloidstoffe, welche entweder so wie die Seifen durch den Kalk antagonistisch beeinflußt werden, oder aber daß es sich um die Koagulierung positiver Kolloide durch die Baseneinwirkung handelt.

Die Säurereste sind an Alkalien, Ammoniak und organische Basen gebunden und werden durch den Kalk in Freiheit gesetzt; KOH als starke Base verbindet sich abermals mit einer allfällig vorhandenen Säure, welche mit Kalk kein unlösliches Kalziumsalz zu bilden vermag, während der Ammoniak und die organischen Basen ungebunden bleiben.

Die Saccharose selbst bildet eine Reihe von typisch kolloiden Kalziumsaccharaten, und zwar neben geringen Mengen Kalziumtrisaccharat hauptsächlichst das lösliche Monokalziumsaccharat, welches mit den Nichtzuckerstoffen des Saftes eine ganze Reihe von Reaktionen liefert, bei welchen das Saccharat in seine Komponenten aufgespalten wird oder neue Verbindungen eingeht. Bekanntlich verhält sich die Saccharose wie eine schwache zweibasische Säure und bildet mit dem Kalk Additionsprodukte.

So entsteht vor allem das Monokalziumsaccharat $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot CaO$.

Da der Diffusionssaft wegen der Anwesenheit freier Säuren und sauerer Salze sauer reagiert, wird das gebildete Monokalziumsaccharat unter Rückbildung von Saccharose wieder zerlegt:

$$C_{12}H_{22}O_{11} \cdot CaO + K_2SO_4 + H_2O = C_{12}H_{22}O_{11} + CaSO_4 + 2\,KOH.$$

Es können aber auch nachfolgende Reaktionen eintreten:

$$\begin{matrix}COOK\\ \vdots\\ COOH\end{matrix} + C_{12}H_{22}O_{11} \cdot CaO = \begin{matrix}COO\\ \vdots\\ COO\end{matrix}\!\!>\!Ca + C_{12}H_{21}O_{11} \cdot K + H_2O$$

$$\begin{matrix}COOK\\ \vdots\\ COOK\end{matrix} + C_{12}H_{22}O_{11} \cdot CaO = \begin{matrix}COO\\ \vdots\\ COO\end{matrix}\!\!>\!Ca + C_{12}H_{22}O_{11} \cdot K_2O$$

Bei den letzteren Reaktionen bilden sich aus dem Kalziumsaccharat die entsprechenden Kaliumsalze.

Die obigen Reaktionen gehen ungemein rasch vor sich, so daß man, wenn der Diffusionssaft nicht genügend alkalisch gemacht wurde, die Bildung des Monokalziumsaccharates gar nicht bemerkt.

Da sich das Trikalziumsaccharat nur beim Kochen gekalkter Diffusionssäfte bildet und bei deren Abkühlung wieder in das Mono- bzw. Bikalziumsaccharat zerfällt, ist es ziemlich unwahrscheinlich, daß es bei der Rübenzuckerfabrikation überhaupt zur Bildung des unlöslichen Trikalziumsaccharates kommt, denn in der Mehrzahl der Fälle werden die Säfte bei der Kalkscheidung nicht aufgekocht.

Die Entstehung des Monokalziumsaccharates erfolgt in verdünnten Saccharoselösungen bereits bei einer Temperatur von 0—15° C, innerhalb welches Temperaturintervalles auch die Löslichkeit des Kalkes am größten ist; allerdings tritt bei derartig niedrigen Temperaturen die vollkommene Saccharatbildung auch bei intensivster Mischwirkung erst nach 16 bis 18 Stunden ein.

Bei der Trockenscheidung, bei welcher man den Stückkalk in die Säfte einbringt, wird dieser zunächst im Verlaufe einer exothermen Reaktion zu kolloidem $Ca(OH)_2$ gelöscht, ohne daß dies jedoch auf die Saccharatbildung irgendeinen Einfluß hätte.

Das Monokalziumsaccharat ist in Wasser und wässerigen Saccharoselösungen löslich.

Für die kolloidchemische Frage der Kalkscheidung ist es wichtig, daß sich das Monokalziumsaccharat in den Säften als gallertartige Masse bildet, welche nicht dialysierbar ist.

Theoretisch ist die Bildung einer Reihe von Kalziumsaccharaten, wie die des Sesqui-, Tetra-, Hexa- und Oktokalziumsaccharates möglich, ihre Entstehung bei der Kalkscheidung ist jedoch unwahrscheinlich, zum Teil wird sogar deren Existenz bezweifelt. Von einer Besprechung derartiger Reaktionen soll demnach Abstand genommen werden.

Wichtiger ist das Bikalziumsaccharat, welches bei der Behandlung von Saccharoselösungen mit überschüssigem Kalk entsteht. Auch diese Saccharatbildung kann jedoch nur vorübergehend erfolgen. Das Bikalziumsaccharat ist sowohl in kaltem Wasser, noch besser aber in gesättigten Saccharoselösungen löslich. Beim Kochen derartiger Lösungen zerfällt es in Trikalziumsaccharat und Saccharose.

Geringe Mengen von Alkali- oder Erdalkalichloriden fördern die Bildung und damit die Ausfällung des Trikalziumsaccharates, wogegen größere Mengen die gegenteilige Wirkung ausüben. Es dürfte bei der Anwesenheit von Alkalien wahrscheinlich eine Doppelverbindung entstehen, welcher ungefähr nachfolgende Summenformel zukommt: $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 2\,CaO \cdot K_2O$; letztere Verbindung wirkt in größerer Konzentration auf die Fällung des Trikalziumsaccharates hemmend ein.

Je nach dem Verunreinigungsgrade des verwendeten Kalksteines bilden sich auch Alkalisaccharate, welche die Saccharose am Auskristallisieren behindern und demnach Melassebildner sind. Weiter kann es noch zur Bildung von Strontium-, Barium-, Blei- und Eisensaccharaten kommen, deren Besprechung sich aber hier erübrigt.

Allfällig vorhandene Raffinose wird von Kalkwasser selbst bei 3stündigem Kochen praktisch nicht angegriffen.

Im Diffusionssafte sind normal etwa 0,05 bis 0,06 Proz. Invertzucker vorhanden, welche bei der Kalkbehandlung restlos zerstört werden. Dies wäre an sich sehr vorteilhaft, wenn bei der Zersetzung des Invertzuckers nicht gerade derartige Säuren entstünden, welche mit Ausnahme einer einzigen — der Saccharumsäure — durchwegs lösliche Kalziumsalze liefern, die im Safte verbleiben. Aus diesem Grunde ist es ungemein nachteilig, wenn es in der Diffusionsbatterie zu einer Inversion kommt, da in diesem Falle nicht nur direkte Saccharoseverluste eintreten, sondern die Qualität der Säfte auch noch verschlechtert wird.

Aus der d-Glukose des Invertzuckers entstehen die Gluzinsäure und das Saccharin bzw. deren Kalziumsalze, aus welchen sie durch Alkalien freigemacht werden können; außerdem kann es aber auch zur Bildung der inaktiven Milchsäure, des Methylglyoxales, der Ameisensäure, Essigsäure, des Brenzkatechins u. dgl. kommen. Wahrscheinlich erfolgt in schwach alkalischer Lösung auch eine Lobry de Bruyn-van Ekenstein'sche Umlagerung, bei welcher die epimeren d-Mannose und d-Fruktose entstehen.

Weiter muß berücksichtigt werden, daß die d-Glukose im alkalischen Medium auf viele Stoffe reduzierend einwirkt und daß es dabei zu einem Zerfall der Hexosenkette kommen kann.

Die d-Fruktose wird zum Teil als Kalziumfruktosat abgeschieden, zum anderen Teil erfolgt ebenfalls ein Kettenzerfall, bei welchem sich Milchsäure, saccharinsaueres Kalzium und andere, meist flüchtige organische Säuren bilden.

Die Zersetzung des Invertzuckers ist bei der in den Saftscheidern herrschenden Temperatur in wenigen Minuten beendet, und es bleiben derartige Abbauprodukte zurück, welche einer weiteren Kalkbehandlung zu widerstehen vermögen.

Die aus der d-Glukose gebildete Gluzinsäure verfärbt sich beim Kochen mit Alkalien gelb; kühlt man die Lösung ab oder setzt man Kalk zu, so verschwindet diese Färbung, um nach Ausfällung des Kalkes mit CO_2 als Karbonat wieder aufzutreten.

Tollens und seine Mitarbeiter nahmen auch einen teilweisen Zerfall der Saccharose durch den Kalk in C_3-Ketten an, doch könnte ein derartiger Abbau bei den in Frage kommenden Kalkhydratkonzentrationen, Temperaturen und der Dauer der Kalkeinwirkung nur ganz geringfügig sein.

Wie bereits erwähnt wurde, neutralisiert der Kalk die im Diffusionssafte enthaltenen freien Säuren und saueren Salze, wobei sich zum Teil auch unlösliche Kalziumsalze anorganischer Säuren bilden, wie z. B. der Phosphor-, Schwefel-, Kieselsäure u. dgl. Auch mit den Dikarbonsäuren (Oxalsäure u. a.) liefert der Kalk unlösliche Salze, welche aber bei Anwesenheit von Saccharose wieder in Lösung gehen; die Kalksalze der Wein- und Zitronensäure werden quantitativ ausgeschieden. In allen diesen Fällen werden KOH, NaOH oder NH_3 in Freiheit gesetzt, die sich mit jenen Säuren, welche mit $Ca(OH)_2$ keine unlöslichen Niederschläge zu bilden vermögen verbinden; nur der in Freiheit gesetzte Ammoniak bleibt ungebunden und verdunstet.

Der Alkaligehalt der Säfte wird demnach nicht vermindert, sondern im Gegenteil um ungefähr 10 Proz. erhöht, vor allem auch deshalb, weil der verwendete Kalk alkalihaltig ist. Die unangenehme Auswirkung ist die, daß die Alkalien, wie bereits erwähnt wurde, zu den schädlichen Nichtzuckern gehören.

Das Chlor verbleibt ebenfalls als schädlicher Bestandteil restlos in den Säften.

Bei den Säuren der Oxalsäurereihe wäre allgemein zu sagen, daß sich der oxalsauere Kalk praktisch in den Scheidesäften nicht löst, wenn auch seine Löslichkeit mit deren zunehmendem Kalkgehalt größer wird; für die anderen Glieder dieser Reihe gilt als Regel, daß die Löslichkeit ihrer Kalksalze mit zunehmender Molekulargröße zunimmt bzw. deren Ausfällung aus dem Diffusionssafte unvollständiger wird. Man findet deshalb in den Scheidesäften Reste der allfällig vorhandenen Malon-, Bernstein-, Glutar- und Adipinsäuren in Form ihrer Kalksalze vor. Das Kalziumglykolat ist löslich und verbleibt demnach zur Gänze im Scheidesaft.

Die im Rohsafte allfällig vorhandene Glyoxylsäure wird bei der Kalkscheidung in Glykol- und Oxalsäure bzw. deren Kalziumsalze aufgespalten, von denen die ersteren in Lösung bleiben, die letzteren aber zum größeren Teil ausfallen.

Akonitsaueres und trikarballylsaueres Kalzium sind nur schwer löslich und verbleiben demnach nahezu restlos im ausgefällten Schlamme.

Außerdem fällt der Kalk auch noch die Hydroxyde des Eisens, Aluminiums und Magnesiums, wobei allerdings die Anwesenheit der Saccharose wieder die quantitative Ausfällung verhindert bzw. auf die bereits ausgefällten Hydroxyde peptisierend einwirkt. Auf diese Weise ist es zu erklären, daß sich auch noch in der Melasse ziemlich große Mengen dieser Elemente vorfinden, obzwar sie bei der mehrmaligen Kalkfällung bereits vollkommen entfernt sein müßten.

Von den organischen Kolloiden werden vorwiegend die reversiblen Kolloidstoffe durch den Kalk koaguliert; die Niederschläge können aber unter Umständen durch das Kalziumhydroxyd bzw. durch die freigewordenen Alkalihydroxyde, aber auch bei der Saturation peptisiert werden.

Die Pülpe wird vom Kalk unter Bildung von Pektinstoffen zersetzt, welche im Safte löslich sind

und nicht nur eine schlechtere Filtrierbarkeit der Dünnsäfte verursachen, sondern auch die Saccharose am Auskristallisieren behindern.

Falls Dextran und Lävulan vorhanden waren, werden sie bei längerem Kochen mit Kalk in lösliche Verbindungen übergeführt.

Die Pflanzenfette und die sonstigen verseifbaren Fettstoffe, welche man absichtlich in die Malaxeure einbringt, um ein Schäumen der Säfte zu verhindern, werden durch den Kalk in Fettsäuren aufgespalten, und diese bilden dann unlösliche Kalkseifen, welche sich jedoch gegen Ende der Saturation, wenn der Kalk immer mehr ausgefällt wurde und mengenmäßig gegenüber den vorhandenen Alkalien und dem noch anwesenden Ammoniak nur in kleinem Überschuß vorhanden ist, zu Alkaliseifen umsetzen und wieder in Lösung gehen.

Die stickstoffhaltigen Substanzen werden bei der energischen Kalkeinwirkung, wie sie bei der Scheidung anzutreffen ist, abgebaut, doch vollzieht sich dieser Abbau nicht innerhalb eines kurzen Zeitraumes, und man kann deshalb die Eiweißprodukte in allen Betriebsstadien bis zur Melasse nachweisen.

Die Amide werden in Aminosäuren und Ammoniak aufgespalten; die Kalziumsalze der gebildeten Aminosäuren sind löslich, und es bedeutet dies für den Reinigungseffekt und die Kristallisationsfähigkeit der Saccharose einen Nachteil. Umgekehrt ist aber dieser Übelstand leichter zu ertragen, als wenn Peptone u. dgl. im Safte verbleiben würden, denn diese sind sicherlich größere Melassebildner als die leicht kristallisierbaren Aminosäuren.

J. Vondrák[10]) konnte feststellen, daß das Glutamin vom Kalk leichter verseift wird als das Asparagin; beide Amide werden jedoch um so leichter verseift, je mehr Kalziumhydroxyd zur Reaktion gelangt und je höher die Temperatur ist, bei welcher die Kalkeinwirkung erfolgt. Die bei der Verseifung entstehenden Asparagin- und Glutaminsäuren sind bei einer Temperatur von 80° C in Saccharoselösungen ziemlich widerstandsfähig, so daß bei Zusätzen von 1—3 Proz. CaO nur etwa 1 Proz. der Säuren aufgespalten wird.

Betain, Cholin und Allantoin sind noch beständiger; sie werden vom Kalziumhydroxyd praktisch überhaupt nicht angegriffen.

Die löslichen Eiweißstoffe erleiden bei der Kalkscheidung einen Abbau zu Albumosen, Peptonen, Polypeptiden, Dipeptiden und schließlich zu Aminosäuren. Demgegenüber wird das koagulierte Eiweiß vom Kalk nur wenig angegriffen (etwa 1—5 Proz. des Eiweißstickstoffes), wenn die Dauer der Scheidung nicht zu lange ist; längere Scheidungsdauern bewirken ebenfalls eine Peptisierung der koagulierten Eiweißstoffe.

3. Es soll nun die Beschreibung der Vorgänge bei der CO_2-Saturation folgen.

Die Hauptaufgabe besteht darin, den überschüssigen Kalk, welcher von der Kalkscheidung im Safte verblieben ist, auszufällen und die gebildeten Saccharate zu zersetzen. Zu diesem Zwecke leitet man in den Scheidesaft Kohlendioxyd ein. Im Verlaufe dieses Abschnittes soll auch besprochen werden, welche Nebenreaktionen sich dabei abspielen.

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O,$$
$$C_{12}H_{22}O_{11} \cdot CaO + CO_2 = C_{12}H_{22}O_{11} + CaCO_3.$$

Bei der Zerlegung des Monokalziumsaccharates wird somit Saccharose in Freiheit gesetzt und Kalziumkarbonat ausgefällt. Verläuft die Saturation entsprechend rasch, so fällt das Kalziumkarbonat rascher und voluminöser aus, wobei es bedeutend mehr Fremdstoffe mitreißt, als dies bei langsamer Saturation der Fall wäre, bei welcher die Qualität der Saturationssäfte schlechter wird. Vor allem werden bei langsamer Saturation die Säfte weit alkalischer, da sich in diesem Falle Trikalziumsaccharat bildet und $CaCO_3$ in Lösung geht, und zwar um so mehr, je länger die Saturation andauert und je niedriger die Temperatur ist. Das Trikalziumsaccharat bildet unter Einwirkung des CO_2 Di- und Monokalziumsaccharat, wobei Saccharose abgespalten wird. Monokalziumsaccharat löst in bedeutenden Mengen Kalziumkarbonat, und wird es mit diesem in wässeriger Lösung gekocht, entstehen Trikalziumsaccharat und Saccharose.

Bei der Saturation wird somit ein Teil des allfällig vorhandenen und bei der Scheidung zersetzten Trikalziumsaccharates regeneriert, wodurch eine Verlängerung des Saturationsprozesses eintritt; bei langsamem Einleiten der Kohlensäure geht noch ein Teil des abgeschiedenen Kalziumkarbonates in Lösung, welches bekanntlich die Eigenschaft besitzt, sich in kohlendioxydhaltigem Wasser zu lösen.

Alle diese Gründe sprechen schon für eine schnelle Durchführung der Saturation.

Bei der Kalkscheidung und Aussaturierung der Zuckerkalklösungen mit Kohlendioxyd bildet sich ein gelatinöser Niederschlag von Saccharosekalkkarbonat, welcher die Säfte verdickt und größere Mengen von Kalziumsaccharat einschließt; außerdem leidet aber darunter auch die Filtrierbarkeit der Säfte ganz außerordentlich.

Über die Entstehung dieses Saccharosekalkkarbonates, welches auch verschiedentlich „Zuckerkalk" genannt wird, ist man sich heute noch nicht einig, denn einerseits wird behauptet, daß sich bei einer Temperatur von über 70—80° C diese Doppelverbindung überhaupt nicht zu bilden vermag, anderseits wird gerade eine lokale Überhitzung oder ein stärkeres Erwärmen nach der Kalkzugabe bei der Scheidung als Ursache ihrer Entstehung angegeben[11]). Ebenso sind die Angaben darüber widersprechend, ob es bei der Bildung des Zuckerkalkes zu einer Alkalitätsverminderung oder -erhöhung kommt.

Einwandfrei ist jedoch eine Polarisationsverminderung festgestellt worden, welche die Zuckerkalkbildung im Gefolge hat; im Verlaufe der Saturation aber erlangen die Säfte wieder ihre normale Polarisation zurück. Dem Zuckerkalk kommt ungefähr nachfolgende Summenformel zu:

$$C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 3\,CaCO_3 \cdot 2\,Ca(OH)_2.$$

Es haben demnach nicht nur das Mono- und Trikalziumsaccharat eine gallertartige Beschaffenheit, sondern auch der Zuckerkalk und alle diese Verbindungen stören, falls die Säfte mangelhaft saturiert werden, deren Filtrationsfähigkeit auf den Schlammpressen; bei hinreichender Saturation werden alle drei genannten Stoffe restlos zerlegt, wobei sich der Schlammbrei immer mehr und mehr verflüssigt und nur ein ganz geringer Teil des Zuckerkalkes bleibt im Schlamme zurück.

[10]) J. Vondrák, Z. Zuckerind. tschechosl. Republ. **3**, 483 (1922).

[11]) Loiseau und Boivin, Sucrerie indigene (1884); H. Claassen, Die Zuckerfabrikation mit besonderer Berücksichtigung des Betriebes (Magdeburg 1922), S. 124 u. a.

Die Raffinose erfährt bei der Saturation, soweit sie nur Raffinosate gebildet hat und nicht durch die Kalkeinwirkung zu Milchsäure abgebaut wurde, eine Polarisationsverminderung, welche der Dauer der Kohlendioxydeinwirkung proportional ist; bei einem bestimmten Polarisationsminimum beginnt diese wieder anzusteigen, bis sie den Normalwert erreicht hat. Auch hier scheint es sich um die Bildung von unlöslichen Doppelverbindungen zu handeln, welche nachfolgender Formel entsprechen dürften:

$$C_{18}H_{32}O_{16} \cdot 3\,(CaO \cdot 2\,CaCO_3),$$

deren Entstehungsvorgang sich durch nachfolgende Reaktionsgleichung veranschaulichen läßt:

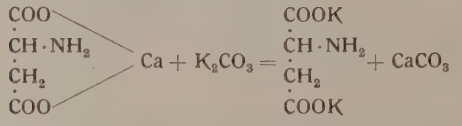
$$C_{18}H_{32}O_{16} \cdot 2\,CaO + 2\,CO_2 = C_{18}H_{32}O_{16} \cdot CaO \cdot CaCO_3 + CO_2 = C_{18}H_{32}O_{16} + 2\,CaCO_3.$$

Das Raffinosekalkkarbonat ist in Wasser unlöslich, ist nicht luftbeständig und wird bei Anwesenheit von Wasser schon durch die atmosphärische Kohlensäure wieder zu Raffinose aufgespalten.

Die im Diffusionssafte vorhandenen Säuren wurden bei der Kalkscheidung entweder in Form ihrer unlöslichen Kalksalze im Scheideschlamm abgelagert oder aber sie verbleiben als lösliche Kalksalze im Scheidesafte. Beim Einleiten der Kohlensäure wird vor allem die Alkalität der Säfte vermindert, dann treten aber komplizierte Lösungserscheinungen auf, denn jene Salze, welche sich im alkalischen Zuckersafte leichter lösten als im saueren oder neutralen, werden bei der Saturation mehr oder minder energisch ausgefällt und umgekehrt. So wird z. B. die Zitronensäure in der kalkalkalischen Saccharoselösung als Kalziumzitrat merklich gefällt, geht aber bei der Einleitung von CO_2 wieder in Lösung; ähnlich, zumindest in der ersten Phase, verhält sich die Weinsäure, nur wird das einmal ausgefällte Kalziumtartrat selbst bei noch so langer Saturation nicht mehr in Lösung gebracht. Die Oxalsäure fällt beim Einleiten des Kohlendioxydes vollkommen aus.

Das bei der Kalkscheidung entstandene unlösliche pektinsaueren Kalzium wird auch bei der Einleitung von CO_2 nicht verändert und bleibt im Saturationsschlamme zurück.

Eingangs wurde davon gesprochen, daß bei der Kalkscheidung auch Alkalihydroxyde frei werden; diese erleiden bei der Saturation eine Umwandlung zu Alkalikarbonat, welches aber seinerseits auch nicht als solches bestehen bleibt, sondern sich mit irgendeinem aminosaueren Kalziumsalz umsetzt:



Es konnte festgestellt werden, daß unter den Bedingungen der I. Saturation, bei welcher ungefähr 15proz. Saccharoselösungen bei einer Temperatur von etwa 80° C und einem CaO-Gehalt von 3 Proz. zur Reaktion kommen, merkliche Mengen an Aminosäuren in den Schlamm niedergeschlagen werden. Prozentual ausgedrückt werden bis zu

79 Proz. Asparaginsäure,
64 Proz. Glutaminsäure und
25 Proz. Asparagin

gefällt, während Betain, Leuzin und l-Glutaminsäure in Lösung bleiben[12]).

Die in der Rübe oder im Rohsaft enthaltenen Rübenfarbstoffe werden bei der Scheidung zum Großteil zerstört, und es tritt bei der Saturation keine Regenerierung ein[13]); desgleichen werden die koagulierten Kolloidstoffe bei der Kohlendioxydeinwirkung nicht peptisiert und Dawson[14]) konnte feststellen, daß bei der ersten Saturation schon 85 Proz. dieser Substanzen entfernt werden.

Das Verhalten der Eisensalze bei der Saturation war verschiedentlichst das Thema groß angelegter Untersuchungen, denn man hat das größte Interesse daran, das Eisen und seine Salze möglichst restlos zu entfernen, da deren Anwesenheit eine Graufärbung des Fertigzuckers verursacht. Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß die Saccharose eine vollständige Ausfällung des Eisens bei der Scheidung verhindert; dabei ist es gleichgültig, ob das Eisen in Form seines Oxyd- oder Oxydulsalzes anwesend ist, denn bei der Kalkscheidung und der nachfolgenden CO_2-Saturation wird es bei jeder Temperatur ausgefällt, und die ausgefällten Eisenverbindungen — auch das kohlensauere Eisenoxydul — sind in den in Frage kommenden Medien unlöslich. Selbst im Zuckerkalk ist das kohlensauere Eisenoxydul unlöslich, obzwar sich das Eisenoxydhydrat, sobald Zuckerkalk anwesend ist, mit diesem zu einer löslichen Saccharoseeisenverbindung vereinigt[15]).

Das Magnesium, welches als Hydroxyd eine weit schwächere Base als das $Ca(OH)_2$, NaOH oder KOH ist, wird in Freiheit gesetzt und ist als solches, ebenso aber auch als Magnesiumkarbonat in Wasser wenig löslich; in Saccharoselösungen sind Magnesiumverbindungen etwas leichter löslich, gehen aber mit der Saccharose keine Additionsverbindungen ein. Bei der Saturation wird die Magnesia durch die stärkeren Basen regeneriert und bei vollständiger Aussaturierung sind im Saturationssafte weit mehr Magnesium- als Kalziumsalze vorhanden. Das Magnesium als solches gelangt mit dem Kalk in die Säfte.

Mit fallender Alkalität der Saturationssäfte verringern alle ausgefällten kolloiden Stoffe ihr Volumen und lagern sich an das ausfallende Kalziumkarbonat an, von welchem sie in den Schlamm mitgerissen werden.

---

[12]) Vl. Staněk, Z. Zuckerind. tschechosl. Republ. **3**, 45 (1922).

[13]) Vl. Staněk und J. Vondrák, Z. Zuckerind. tschechosl. Republ. **7**, 269 (1926).

[14]) H. M. Dawson, Rundschau der Z. Zuckerind. tschechosl. Republ. **1927**, Nr. 4.

[15]) A. Herzfeld und W. Goldbach, Z. Ver. Dtsch. Zuckerind. **45**, 689 (1895).

Referate.

I. Grenzschichtforschung

(Physik und Chemie der Grenzschichten, Kapillarität, Adsorption, heterogene Katalyse usw).

Voet, A., und J. F. van Elteren, **Kennzeichen der Benetzbarkeit einer Oberfläche.** (Recueil Trav. chim. Pays-Bas **56**, 923, 1937.)

Bekannt war, daß schon Spuren von Fremdstoffen die Benetzbarkeit einer Glasoberfläche grundsätzlich ändern können. Nachtblaulösungen wurden in solcher Verdünnung auf einer Glasplatte eintrocknen gelassen, daß die einmolekulare Schicht nur 36 Proz. der Glasoberfläche bedeckte. Ein aufgesetzter Wassertropfen bildete einen solchen Kontaktwinkel, als wäre die Farbstoffbedeckung eine vollständige. Unterhalb 36 Proz. nimmt der Kontaktwinkel aber rasch ab. Bei 32 Proz. verhält sich die Fläche so, als wäre sie reines Glas. [Man könnte die Frage stellen, ob Nachtblau in den Wassertropfen übergeht und dessen Oberflächenspannung ändert. Ref.] R. E. Lg.

Ahlberg, J. D.-Washington, D. C., **Adsorptionsgeschwindigkeit für Wasserdampf aus Luft durch Kieselgel.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 988, 1939.)

Die experimentelle Studie ist beispielhaft für die Feststellung der Adsorptionsgeschwindigkeit für einen kondensierbaren Dampf aus einem echten Gase mit Hilfe eines körnigen Adsorptionsmittels. Bei wechselnden Dampfgehalten wurden folgende Variabeln untersucht: Lufttemperatur, Partialdruck des Dampfes, Luftgeschwindigkeit, Menge des bereits adsorbierten Dampfes, Korngröße des Adsorbens, Schichthöhe und Wärmebehandlung desselben. Pr.

Johnstone, H. F., und G. C. Williams-Urbana, Ill., **Gasabsorption durch Flüssigkeitströpfchen.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 993, 1939.)

Bericht über die Absorptionsgeschwindigkeit verschiedener Gase durch fallende Tropfen verschiedener Größe bei verschiedenen Gasgeschwindigkeiten. Die theoretischen Gleichungen von Johnstone und Kleinschmidt (Trans. Amer. Inst. Chem. Engng. **34**, 187, 1938) werden durch diese Versuche bestätigt. Mit richtig geformten Düsen sind die Volumen-Absorptionskoeffizienten ziemlich hoch. Die Gleichungen lassen sich für den Bau von Gegenstrom-Gasskrubbern und von Sprühbefeuchtern auswerten. Pr.

Schiffter, W. H., M. M. Holm und L. F. Brooke-San Franzisko, **Die katalytische Hydrierung von Olefinen.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 1099, 1939.)

Schwefelsäure katalysiert die Bildung von C_2H_5OH aus C_2H_4 und von C_3H_7OH aus C_3H_6. Um die Ätherbildung zurückzudrängen, empfiehlt sich das Arbeiten mit mäßig konzentrierter Säure und mäßiger Temperatur, aber gegebenenfalls bei höherem Druck. Günstige Gleichgewichtslagen sind gegeben: für die erste Reaktion bei 70proz. H_2SO_4 und 150°, für die zweite bei 55proz. H_2SO_4 und 115°. Die Reaktionen sind technisch wichtig für die Aufarbeitung von Erdgas; eine vorherige Entfernung der Paraffine ist unnötig. Bei Äthylen ist es vorteilhaft, die Reaktion in einem Arbeitsgang durchzuführen, bei Propylen ist das Arbeiten in 2 Stufen empfehlenswerter. Pr.

Morey, G. H.-Terre Haute, Ind., **Die Herstellung und Verwendung von Keten.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 1129, 1939.)

Beschreibung eines für diesen Zweck gut geeigneten Laboratoriumsapparates. Als Katalysator für die Reaktion zwischen Keten und Alkoholen ist Schwefelsäure vortrefflich; die Wirkung ist sogar sehr gut bei tertiärem Butylalkohol, der angeblich gegenüber Keten sehr reaktionsträge sein soll. Pr.

Fisher, C. H., G. C. Sprunk, A. Eisner, L. Clarke und H. H. Storch-Pittsburgh, **Die Hydrierung der gebänderten Bestandteile von Kohle. Detritus und Anthraxylon.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 1155, 1939.)

Fortsetzung der Abhandlung ebenda S. 190.

Anthraxylon ist der Hauptgefügebestandteil zahlreicher amerikanischer Steinkohlen. Der Detritus besteht aus durchscheinenden harzartigen Stoffen, Ölalgen, Lykopodiumsporen u. dgl. Bei der Hydrierung unter Suspension in Tetralin und Zugabe von SnS arbeitete man mit Drucken von 70,3 bis 126,6 kg/qcm bei 400—440° während 3 bis 9 Stunden. Die Verflüssigung gelang am besten mit Anthraxylonen von < 86 Proz. C. Bei höherem Druck und längerer Einwirkungszeit stieg die Ausbeute erheblich, z. B. sank in einem Falle der Rückstand von 19 auf 5 Proz. allein durch Erhöhung des H_2-Drucks von 70,3 auf 126,6 kg/qcm. Der durchscheinende Detritus schien sich vor allem durch seine physikalische Beschaffenheit vom Anthraxylon zu unterscheiden; chemisch verhielt er sich ähnlich. Lykopodiumsporen u. dgl. ließen sich völlig und leicht verflüssigen. Bei undurchsichtigem Detritus gelang die Verflüssigung nur teilweise, bis zu 63 Proz. Rückstand kamen vor. — Es besteht eine gewisse Parallele zwischen der petrographischen Analyse und dem Ergebnis der Hydrierungsversuche. Beide sind von Wichtigkeit vor der Ausführung halbtechnischer Hydrierungsversuche. Pr.

Warren, T. E., K. W. Bowles und R. E. Gilmore-Ottawa, **Hydrierungsversuche an kanadischer Kohle.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 1021, 1939.)

Bei diesen Versuchen wurde die Kohle in einem Öl suspendiert, das vorher nach gleichem Verfahren bereitet war. Bituminöse Kohlen mit hohem Gehalt an flüchtigen Bestandteilen gaben die höchsten Ausbeuten. Der Verflüssigungsgrad scheint zum N-Gehalt der Kohlen in einer gewissen Beziehung zu stehen, während der Aschegehalt, das geologische Alter der Kohlen und das Verhältnis von N:S von untergeordneter Bedeutung sein dürften. Pr.

Parks, W. G., und C. E. Allard-Kingston, Rhode Island, **Die katalytische Oxydation organischer Verbindungen in der Dampfphase. Herstellung von Toluylaldehyd und Phthalsäureanhydrid aus Xylol.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 1162, 1939.)

Beschreibung des Apparats, der Methodik und der verschiedensten untersuchten Katalysatoren. Die Einflüsse der Temperatur, des Verhältnisses Luft:Xylol und der Kontaktdauer auf die Art und Menge der erhaltenen Produkte werden vermittelt. Bei Luft:Xylol-Verhältnissen zwischen 1,5 und 5 wird mit V_2O_5 oder Zinnvanadat als Katalysator nur Toluylaldehyd gebildet, bei dem entsprechenden Verhältnis 20 bis 35 nur Phthalsäureanhydrid. Die Temperatur steht in

Beziehung zum verwendeten Katalysator. Zinnvanadat oder V_2O_5 gehen je nach Bedingungen nur den einen oder nur den anderen Körper, andere Katalysatoren wie die Oxyde von Zr, Mo und W geben stets Toluylaldehyd. Durch gute Verteilung des Katalysators auf poröser Unterlage wird die Wirksamkeit befördert. Pr.

II. Film- und Fadenforschung

(einschl. lamellar- und fibrillardisperser Systeme.)

Schwarz, K., **Elektrolytische Wanderung in metallischen Oberflächen.** (Angew. Chem. **52**, 500, 1939.)

Von Polonium ist bekannt, daß es sich oberhalb 300° C auf einer Silberoberfläche ausbreitet, ohne in die Tiefe zu dringen. — Nach Aufsetzen von zwei Elektroden wandert das Polonium schon bei einer Feldstärke von nur 0,1 V/cm ausschließlich zur Anode. Kleine Verunreinigungen beeinflussen diese Wanderung sehr stark. R. E. Lg.

III. Kolloidforschung.

van Loon, E. J., H. G. Tennent, R. C. Quick und L. A. Hansen-Troy, N. Y., **Die Stabilität von Schwefelsuspensionen.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 1108, 1939.)

Die Stabilität von starken Schwefelsuspensionen (45—55 Proz.) wird im Sedimentationsapparat von Bartell geprüft. Ohne Zusatz ist die Suspension bei $p_H = 9{,}4$ am beständigsten. Als Zusatz zur Stabilitätsverbesserung sind Leim und ein nicht näher genanntes Emulgierungsmittel A am günstigsten. Das Sedimentationsergebnis und die Packungsdichte des abgesetzten Schwefels werden in Nessler-Zylindern beobachtet. Pr.

Pennycuick, S. W., **Die Zusammensetzung der kolloiden Platin-Mizelle.** (J. Amer. chem. Soc. **61**, 2234, 1939.)

Ein nach Bredig durch Zerstäubung in Leitfähigkeitswasser gewonnenes Pt-Sol hatte die Zusammensetzung [3,9 Pt, 1,16 PtO_2, 1,0 $H_2Pt(OH)_8$] n. Wahrscheinlich ist das Wasser in der Mizelle in Form des $PtO_4 \cdot 4\,H_2O$ vorhanden. Der Gehalt dieser Pt-Säure in Mizelle und Lösung ist 27,2 Proz. des Gewichts der Teilchen. [Berechnungen zur Beziehung zu der Vorstellung von Pauli über die Konstitution der Au- und Ag-Mizellen fehlen.] R. E. Lg.

Highberger, J. H., **Der isoelektrische Punkt von Kollagen.** (J. Amer. chem. Soc. **61**, 2302, 1939.)

Das Kollagen wurde aus Ochsenhaut mit nur halbgesättigter $Ca(OH)_2$-Lösung gewonnen. Der i. P. liegt bei p_H 7,8. Das stärkere Alkali bei der üblichen Herstellung von Gelatine und Hautpulver bedingt eine Strukturänderung, die den i. P. nach p_H 4,7 verschiebt. [Sind die wiederholten Angaben eines zweiten i. P. der Gelatine bei höherem p_H dadurch zu erklären, daß noch ein Kollagenanteil vorhanden war? Ref.] R. E. Lg.

Fricke, R., und H. Deifel, **Über die chemische Spezifität verschieden energiereicher Formen ein und derselben Kristallart. II.** — Fricke, R., und H. Keefer, **Dasselbe, III.** (Ber. Dtsch. chem. Ges. **72**, 1568 u. 1573, 1939.)

II. Bei frisch bereitetem γ-Al_2O_3 wurde durch Glühen bei 500°, 600° und 800° die Größe der Primärteilchen erhöht und damit der Wärmeinhalt vermindert. Mit zunehmender Teilchengröße steigt der saure Charakter der Präparate, was sich darin äußert, daß aus KH_2PO_4-Lösungen mehr K als PO_4 adsorbiert wird.

III. Verschieden hoch erhitztes ZnO verhält sich ähnlich. Jedoch ist es bei α-Fe_2O_3 umgekehrt. Die Wärmeinhalte sind also nicht unmittelbar mit dem Adsorptionsverhalten in Beziehung zu bringen: Beim ZnO und α-Fe_2O_3 werden auch Gitterstörungen beim stärkeren Erwärmen angenommen. R. E. Lg.

Baxter, G. P., **Notiz über den Durchtritt von Helium durch Pyrexglas.** (J. Amer. chem. Soc. **61**, 1597, 1939.)

Das He war mit etwas über 1 at Druck in eine Pyrex-Glaskugel gefüllt. Nach 11jährigem Versuch konnte geschlossen werden, daß jährlich etwa 1 Proz. He durchgetreten war. R. E. Lg.

Klages, Fr., F. Kircher und J. Fessler-München, **Über anomale osmotische Effekte an Kettenmolekülen. II.** (Liebigs Ann. Chem. **541**, 17, 1939.)

Etwas Ähnliches, wie es K. Hess und Ulmann (1932) an hochmolekularen Zellulosederivaten gezeigt hatte, war von Klages (1935) auch an Poly-pepsiden beobachtet worden: In gewissen Konzentrationsbereichen zeigen sie einen viel höheren osmotischen Druck, als wie man ihn nach der chemischen Formel erwarten dürfte. Eine Perlschnurform der Moleküle scheint hierfür maßgebend zu sein, z. B. Moleküle aus größeren ringförmigen Bausteinen, die durch Brückenatome miteinander verbunden sind. Solche Perlschnurmoleküle verhalten sich bei einer Kettenlänge von mindestens 3 Gliedern osmotisch so, als ob die einzelnen Bausteine (Perlen) einzelne Moleküle wären. Ein Einfluß der verschiedenen Lösemittel auf den Perlschnur-Effekt scheint nicht vorhanden zu sein, solange das Molekulargewicht des Lösemittels kleiner ist als das Durchschnittsgewicht der Bausteine. Ein Keimbildungseffekt zeigt sich darin, daß eine Lösung, in der einmal ein Perlschnur-Effekt aufgetreten war, nach Rückwanderung in den Normalzustand durch Konzentrierung nach erneuter Verdünnung viel rascher „dissoziiert". R. E. Lg.

Ruyssen, R. G.-Gent, Univ., **Beiträge zur Kenntnis der Saponine, IV.** (Natuurwetensch. Tijdschrift **21**, 159, 1939.)

Die gewöhnlich zu beobachtende Schutzkolloidwirkung der Saponine auf das Wachstum des aus verdünnten Lösungen von $BaCl_2$ und K_2SO_4 entstehenden $BaSO_4$ kehrt sich in das Gegenteil, nämlich eine Wachstumsförderung, um, wenn die Saponinmenge sehr klein wird. Das steht in Übereinstimmung mit anderen Sensibilisierungen durch sehr geringe Mengen von Schutzkolloiden. R. E. Lg.

Shimadzu, Sh.-Kyoto, **Anordnung der Mikrokristalle von Bromsilber, elektrogefällt auf einer Silberplatten-Anode.** (Mem. Coll. Sci., Kyoto Imp. Univ. Ser. A **22**, 27, 1939.)

Ebenso wie bei der elektrischen Fällung von Metallen auf einer Metallkathode zeigt sich auch hier ein Einfluß der Kristallite des Elektrodenmetalls auf die Orientierung der AgBr-Kristalle. Die Schwerkraft ist dabei ohne Bedeutung. R. E. Lg.

Rao, G. G., **Photosensibilisierung durch feste Stoffe. I. Titanoxyd.** (Z. physik. Chem. Abt. A **184**, 377, 1939.)

Die Photooxydation des NH_3 zu Nitrit kann in Gebieten des UV. durch Zusatz von TiO_2 auf das 100fache gesteigert werden, wenn auch in diesen Gebieten keine Lichtabsorption durch NH_3 und TiO_2 vorhanden ist. Deshalb wird angenommen, daß Lichtabsorption in der Adsorptionsschicht vorhanden ist, und daß dort auch die Reaktion erfolgt. R. E. Lg.

Scarpa, O.-Milano, **Über den Zwang der Annahme einer chemischen Affinität zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff.** (Atti R. Accad. naz. Lincei, Rend. [6] **29**, 247, 1939.)

Dieses ist zu folgern aus den Gleichgewichten in der Verteilung eines gelösten Stoffes zwischen zwei Flüssigkeiten. Das gilt auch für die lyophilen Kolloide. Bei den Suspensionen ist eine Affinität der dispergierenden Flüssigkeit zu den von den Mizellen adsorbierten Molekülen oder Ionen anzunehmen. R. E. Lg.

Taft, R., und L. E. Malm, **Die elektrische Leitfähigkeit von Solen und Gelen in ihren Beziehungen zur Gelstruktur.** (J. physic. Chem. **43**, 499, 1939.)

Aschefreie Gelatine zeigt beim Übergang vom Sol- in den Gelzustand keine Änderung. Die Leitfähigkeit von KCl und KCNS wird durch Zugabe von Gelatine etwas vermindert. Auch hier zeigt sich kein Sprung bei der Zustandsänderung. R. E. Lg.

Katz, J. R., J. Seiberlich, und A. Weidinger, **Die lyotrope Reihe bei der Quellung und ihre Ausbreitung auf organische, auch nicht ionisierte Substanzen.**

XIV. Mitteilung: Über den Einfluß verschiedener Kationen. (Biochem. Z. **298**, 320, 1938.)

Die Chloride der Alkalimetalle setzen die Verkleisterungstemperatur der Kartoffelstärke viel weniger herab als äquimolekulare Mengen der Erdalkalichloride. Es scheint die Beziehung zu bestehen, daß die äquimolekularen Chloridlösungen um so stärker verquellend wirken, je höher das Atomgewicht ihres Kations ist. Bei den untersuchten Sulfaten tritt in keinem Fall ein lyotroper, die Verkleisterungstemperatur herabsetzender Effekt auf. Es zeigt sich jedoch, daß $MgSO_4$ und $BeSO_4$ einen stärker hemmenden Einfluß auf die Stärkequellung ausüben als die Alkalisulfate. Die Salze der Rhodanwasserstoffsäure bewirken sämtlich eine außerordentlich starke Herabsetzung der Verkleisterungstemperatur. Sch.

XV. Mitteilung: Über den Einfluß von organischen und anorganischen Säuren auf die Quellung der Stärke. (Biochem. Z. **298**, 323, 1938.)

Salpetersäure und Bromwasserstoffsäure setzen schon in geringen Konzentrationen die Verkleisterungstemperatur der Kartoffelstärke stark herab. Salzsäure und Phosphorsäure wirken weniger stark verkleisternd und rufen in geringen Konzentrationen sogar eine Heraufsetzung der Verkleisterungstemperatur hervor. Schwefelsäure zeigt nur in hohen Konzentrationen eine schwache Neigung zur Verkleisterung, während sie dieselbe in niederen Konzentrationen hemmt. Von den untersuchten organischen Säuren wirken Essigsäure, Weinsäure und Zitronensäure kaum verkleisternd. Dagegen fällt bei Essigsäure die Verkleisterungstemperatur mit dem Eintreten von Cl-Atomen in die Methylgruppe wesentlich herab, und zwar um so mehr, je mehr H-Atome durch Cl-Atome substituiert werden. Thioglykolsäure zeigt etwa dieselbe verquellende Wirkung wie ihr Natriumsalz. Sch.

Hetény, M.-East Pittsburgh, **Die Grundlagen der dreidimensionalen Photoelastizität.** (J. Appl. Mech. **1938**, 149.)

Hetényi, M.-East Pittsburgh, **Die Anwendung härtender Kunstharze bei dreidimensionalen photoelastischen Studien.** (J. Appl. Physics **10**, 295, 1939.)

Ein Stab aus Phenol-Formaldehyd-Kunstharz, bei Zimmertemperatur fest, wird bei 110° C weich und biegsam, es geht aber jede Belastungsdeformation nach Wegnahme der Last sogleich vollständig zurück. Kühlt man jedoch den deformierten Stab bei verbleibender Last ab auf Zimmertemperatur, so bleibt die Deformation dauernd erhalten und der Stab zeigt im pol. Licht durch Doppelbrechung (DB) die innere Verteilung der elastischen Spannungen an. Diese Eigenschaft bleibt bei vorsichtiger Zerkleinerung (Vermeidung von Erwärmungen!) bis in die kleinsten Bruchstücke voll erhalten. Das Verfahren bietet also die Möglichkeit der „Gefrier"-Fixierung der Beanspruchungsverteilung in einem belasteten Werkstück, wobei durch Zerkleinerung („Gefrierschnitte") diese räumliche Verteilung der Beanspruchung bis in die kleinsten Details studiert werden kann.

Die Arbeiten bringen nach kurzen Betrachtungen zur mizellarchemischen Deutung des genannten Verhaltens der Kunstharze einige mit schönen DB-Photogrammen belegte Beispiele an verschiedenen Werkstücken. H. Schfr.

Banerji, S. K., **Über den Austausch elektrischer Ladungen zwischen festen, flüssigen und gasförmigen Stoffen bei mechanischen Kraftwirkungen.** (Indian J. Physics **12** (VI), 409, 1938.)

Die Arbeit berichtet in ausführlicher Darstellung über die Ergebnisse von Messungen zur Klärung der Frage der Ladungsentstehung infolge mechanischer Kraftwirkungen zwischen festen, flüssigen und gasförmigen Körpern (z. B. Zerspratzung von Flüssigkeiten [Lenard], Teilchenabscherung von festen Stoffen, Reibung von Gasströmungen an festen Stoffen). Die Versuche stützen auf der ganzen Linie die Theorie der Ladungsentstehung durch Zerreißung der elektrischen Doppelschicht (DS) an der Grenzfläche. Bei Einwirkung mechanischer Kräfte wird diese DS mit zerrissen und dadurch die Ladung der äußeren Teilschicht dem äußeren Medium mitgeteilt. Gestützt wird diese Anschauung vor allem durch die Beobachtung, daß bei stärkeren abscherenden Kräften die Monopolarität der Ionen im äußeren Medium abnehmen kann, d. h. daß auch teilweise Ladungen der inneren Teilschicht der DS mit abgerissen werden. Eine Gesamtaufladung der Komponenten des untersuchten Systems vor dem Ins-Spiel-Kommen der die Aufladung bewirkenden Kräfte hat auf die Entstehung dieser letzteren Aufladung keinen Einfluß, was aus der Anschauung der Zerreißung der DS ebenfalls verständlich ist. Besonderheiten bezüglich des Ladungsvorzeichens zeigen sich bei destilliertem Wasser mit geringen Elektrolytzusätzen, indem hier eine Umladung der DS bei bestimmten Konzentrationen einzutreten scheint. H. Schfr.

IV. Methoden, Apparate und Analyse.

Kordatzki, W., **Einführung in die r_H-Messung.** (Sonderdruck der Firma F. & M. Lautenschläger, GmbH., München.)

Diese Arbeit enthält neben der ausführlichen Behandlung der Redoxsysteme bemerkenswerte Ausführungen über die Vereinfachung von Redoxpotential- und damit von r_H-Bestimmungen durch die Verwendung der Glaselektrode als p_H-empfindlichen Bezugssystems, eine Arbeitsweise, die sich gut bewährt und deshalb schon vielfach eingeführt hat.

Nach einleitenden Betrachtungen über Oxydations- und Reduktionsvorgänge wird das Oxydations-Reduktionspotential E_{OR} definiert als das Potential $E_{Pt/Pt/H_2}$, das eine blanke Platin- oder Goldelektrode in einer Meßlösung gegen eine gleichzeitig in diese tauchende Platinwasserstoffelektrode annimmt.

$$E_{OR} = E_{Pt/Pt/H_2}. \qquad (1)$$

Da man in der Praxis gegen die blanke Platinelektrode eine gesättigte Kalomelelektrode zu schalten pflegt, hat man zur Bestimmung von E_{OR} die so gemessene Potentialdifferenz $E_{Pt/Kal}$, um das Normalpotential der gesättigten Kalomelelektrode

$$E_{Kal/\frac{n}{1}\,Pt/H_2} = +250\,mV$$

und um die Spannungsdifferenz

$$E_{Pt/H_2/\frac{n}{1}\,Pt/H_2} = 2{,}3 \cdot \frac{RT}{1F} \cdot p_H$$

zu vermehren, die eine Normalwasserstoffelektrode gegen eine in die Meßlösung tauchende Wasserstoffelektrode zeigen würde. Man muß also neben der Messung von $E_{Pt/Kal}$ stets noch eine p_H-Bestimmung vornehmen. Aus (1) ergibt sich

$$E_{OR} = E_{Pt/Kal} + 250 + 2{,}3 \cdot \frac{RT}{1F} \cdot p_H. \qquad (2)$$

In diese Beziehung ist das beobachtete Potential $E_{Pt/Kal}$, das positiv oder auch negativ sein kann, mit dem auf die blanke Platinelektrode bezogenen Vorzeichen einzusetzen. Das Oxydations-Reduktionspotential E_{OR} selbst ist dagegen immer positiv, da die Platinelektrode stets edler ist als die in die gleiche Lösung tauchende, mit Wasserstoff unter Atmosphärendruck gesättigte Wasserstoffelektrode, und zwar wird E_{OR} um so größer, je geringer der Wasserstoffdruck auf der Platinelektrode, d. h. je stärker die oxydierende Wirkung des untersuchten Systems ist.

In Analogie zum p_H-Wert wird der praktisch von der Wasserstoffionenkonzentration, d. h. vom p_H unabhängige r_H-Wert als negativer Logarithmus des Wasserstoffdrucks definiert, unter dem die Platinelektrode in der Meßlösung steht. Diese wird seinerseits durch das in der Lösung befindliche Redoxsystem und das Konzentrationsverhältnis seiner in den verschiedenen Oxydationsstufen anwesenden Partner bestimmt.

$$r_H = -\log P_{H_2}. \qquad (3)$$

Daraus folgt, daß die r_H-Skala mit einem Wasserstoffdruck von $P_{H_2} = 1$ Atm. bei $r_H = 0$ beginnt und bei einem Sauerstoffdruck von $P_{O_2} = 1$ Atm. mit $r_H = 42{,}6$ endet. Die obere Grenze 42,6 läßt sich mit Hilfe des Normalpotentials des Sauerstoffs (1230 mV) berechnen, aus dem sich für $P_{O_2} = 1$ Atm. zwangsläufig ein $P_{H_2} = 10^{-42{,}6}$ Atm. ergibt. Einem stark reduzierenden System kommt also ein $r_H = 0$, einem indifferenten ein $r_H = 21{,}3$ und einem stark oxydierenden System ein $r_H = 42{,}6$ zu. Aus der Definition (3) und der Nernst'schen Formel erhält man zur Berechnung des r_H-Wertes die Beziehung

$$r_H = \frac{E_{OR}}{2{,}3\,\frac{RT}{2F}}. \qquad (4)$$

Aus ihr und der Beziehung (2) folgt schließlich der Ausdruck

$$r_H = \frac{E_{Pt/Kal} + 250}{2{,}3\,\frac{RT}{2F}} + 2\,p_H, \qquad (5)$$

der für 18° folgende einfache Form annimmt:

$$r_{H_{18°}} = \frac{E_{Pt/Kal}}{28{,}85} + 8{,}676 + 2\,p_H. \qquad (5')$$

Der Verf. zeigt, daß die Redoxelektrode als Wasserstoffelektrode aufgefaßt werden kann. Er gibt nach Einführung des Begriffs des Normalpotentials eines Redoxsystems bei einem bestimmten p_H-Wert, d. h. des Potentials einer Platinelektrode in einem Redoxsystem mit dem Konzentrationsverhältnis von oxydierenden zu reduzierenden Bestandteilen = 1:1 gegen eine Wasserstoffelektrode bei gleichem p_H-Wert einige Zahlenwerte an. Sie lassen erkennen, daß diese charakteristische Größe im Gegensatz zu dem nach (1) definierten Redoxpotential auch negative Werte annehmen kann. Nach der Erwähnung der Redoxtitration und der „Beschwerung" als Maß für die Oxydation-Reduktions-Kapazität (Analogie zum Begriff der Pufferung) folgen die Besprechungen der praktischen Redoxpotentialmessung und der Berechnung des r_H-Wertes sowie Ausführungen über seine praktische Bedeutung für gewisse chemische und biologische Vorgänge.

Besonders einfach lassen sich nun Redoxpotentiale und r_H-Werte bestimmen, wenn man an Stelle der gesättigten Kalomelelektrode mit ihrem von der Wasserstoffionenkonzentration unabhängigem Potential die p_H-empfindliche Glaselektrode als Bezugssystem gegen die redoxempfindliche Meßelektrode aus Platin schaltet. Dadurch erübrigt sich die Bestimmung des p_H-Wertes. Das gemessene Potential $E_{Pt/G}$ unterscheidet sich von dem gesuchten Redoxpotential E_{OR} nur um den für alle p_H-Werte von 1—10 gleichen Spannungsbetrag $E_{G/Pt/H_2}$, den die Glaselektrode gegen die in die gleiche Lösung tauchende Wasserstoffelektrode annimmt. Es ist also

$$E_{OR} = E_{Pt/G} + E_{G/Pt/H_2}, \qquad (6)$$

wobei der erste Spannungswert auf der rechten Seite wieder mit seinem auf die blanke Platinelektrode bezogenen Vorzeichen, der zweite mit dem Vorzeichen der Bezugsseite der Glaselektrode einzusetzen ist. Aus Gleichung (4) folgt dann

$$r_H = \frac{E_{Pt/G} + E_{G/Pt/H_2}}{2{,}3 \cdot \frac{RT}{1F}}. \qquad (7)$$

Eine mit $\frac{n}{10}$ HCl gefüllte und mit einer $\frac{n}{10}$ Chlorsilberelektrode ausgestattete Glaselektrode zeigt beispielsweise gegen die Wasserstoffelektrode ein p_H-unabhängiges Potential von $E_{G/Pt/H_2} = +353{,}3$ mV (wobei wohl für die Glaselektrode ein asymmetrisches Potential von + 3,6 mV berücksichtigt wurde). Die beiden

letzten Beziehungen lauten bei 18° für diesen Spezialfall

$$E_{OR} = E_{Pt/G} + 353{,}3 \qquad (6')$$

$$r_H = \frac{E_{Pt/G}}{28{,}85} + 12{,}25\,. \qquad (7')$$

Für eine vorgegebene Glaselektrodenfüllung und -ableitung lassen sich also die r_H-Werte graphisch oder tabellarisch in Abhängigkeit von dem Potential $E_{Pt/G}$ darstellen. L. Kratz.

Shinkai, S., und Y. Hamazaki, **Neue Methode zur Bestimmung von freiem Selen in selenrotem Glas.** (J. Soc. chem. Ind. Japan **41**, 94 B, 1939.)

HF löst alles außer freiem Se. R. E. Lg.

Schwab, G.-M., und K. Jockers-München, **Anorganische Chromatographie. I.** (Angew. Chem. **50**, 546, 1937.)

Die anorganische Chromatographie stellt eine sehr ausbaufähige neue Versuchsmethodik für analytische und präparative Zwecke dar. Verf. arbeiteten meist mit Mikrorohren von 4—7 mm ⌀ *i* und verwandten zur Füllung vorzugsweise das Merck'sche Präparat von Al_2O_3 nach Brockmann. Nach dem Einfüllen der Analysenlösung wird gewaschen und entwickelt. Zum Waschen dient meist das Lösungsmittel. Die Entwicklung erfolgt durch eine Substanz, die deutliche Farbenunterschiede bedingt, z. B. $(NH_4)_2S$. Bei richtiger Technik schließen sich die Zonen der verschiedenen Elemente scharf unmittelbar aneinander an, ohne daß sich dazwischen — wie bei der organischen Chromatographie — leere Zonen zeigen. Im wesentlichen findet man auf der Säule die Kationenreihe, die Anionen laufen großenteils durch. Bei Amin- oder Tartratokomplexen kann sich die Reihenfolge der Zonen ändern, und es werden dann manchmal saubere Trennungen möglich, die sich in der wässerigen Reihe nicht auflösen lassen (z. B. $Fe^{\cdots}$—$Cr^{\cdots}$). $H^{\cdot}$ ergibt oberhalb der Metalle eine farblose Zone für sich. Der p_H des Brockmann'schen Adsorbens liegt bei 9,4. Es wurde einwandfrei nachgewiesen, daß das gut adsorbierende Al_2O_3 natriumhaltig ist; $Na^{\cdot}$ wird von den adsorbierbaren Ionen verdrängt und findet sich in der Waschflüssigkeit. Bei der anorganischen Chromatographie haben wir es also mit einem ausgesprochenen Basenaustausch zu tun. Eine Anionentrennung (z. B. Cl'—J') ist im allgemeinen nur auf einer mit Säure imprägnierten Säule möglich. Auf der üblichen basischen Säule gelingt aber eine gewisse Trennung von z. B. PO_4''', CrO_4'' und MnO_4'; aus $Cu(MnO_4)_2$ wird z. B. neben $Cu^{\cdot\cdot}$ auch MnO_4' gebunden.

Das Verfahren der anorganischen Chromatographie besitzt mikroanalytische Empfindlichkeit; es läßt sich daher für die Spurensuche und auch für die extreme Reinigung der schwach adsorbierbaren Reagenzien von stark adsorbierbaren kleinen Verunreinigungen anwenden. Pr.

Schwab, G.-M., und G. Dattler-München, **Anorganische Chromatographie. II. Säuretrennung.** (Angew. Chem. **50**, 691, 1937.)

Eine mit verdünnter HNO_3 behandelte Al_2O_3-Säule erlaubt eine weitgehende Anionentrennung. Als oberstes Ion wird OH' adsorbiert. Da sich nicht alle geprüften Anionen fertig entwickeln lassen, so ist noch nicht klar erwiesen, inwieweit die einzelnen Zonen sauber getrennt sind. Bei Vorbehandlung mit $HClO_4$ und $Al(NO_3)_3$ gelangt man zu ähnlich guten Auftrennungen, aber H_2SO_4 wirkt weniger günstig. „Die Adsorption der Anionen ist auf solchen Säulen möglich, die ein Anion an Aluminium gebunden tragen, das reihentiefer steht als die gebundenen Anionen. Der Mechanismus der Anionenchromatographie ist demnach der einer Austauschreaktion, völlig analog den für die Kationen festgestellten Verhältnissen."

Pr.

Schwab, G.-M., und G. Dattler-München, **Anorganische Chromatographie. III.** (Angew. Chem. **51**, 709, 1938.)

An Al_2O_3-Säulen ist eine ungefähr quantitative Analyse möglich. Verschiedene Konzentrationen eines Salzes geben etwa entsprechende Zonenlängen. Von den Anionen ist SO_4'' am günstigsten; hier ist die Zonenbildung am dichtesten. Mit dem Kation zusammen wird ein Teil des Anions mit adsorbiert, um so mehr, je höher dessen Wertigkeit ist. Hat man Mischungen von ein- und zweiwertigen Kationen vorliegen, und zwar mit gleichem Anion, so sind äquiatomare Mengen längengleich. Aminkomplexe sind für solche Versuche ungeeignet, weil kleine Schwankungen der NH_3-Konzentration der Lösung die Adsorptionsverhältnisse stark verschieben. Pr.

Schwab, G.-M., und A. N. Ghosh-München und Piräus, **Anorganische Chromatographie. IV. Anwendung der Chromatographie als Hilfsmittel der qualitativen Analyse.** (Angew. Chem. **52**, 666, 1939.)

An Hand ausführlicher Beispiele wird gezeigt, daß die qualitative Trennung der Kationen in diskreten Zonen gut gelingt, wenn man die vorhandenen Elemente erst aufteilt in die H_2S-, die $(NH_4)_2S$- und die HCl-Gruppen des üblichen Analysenganges. Die Erdalkalien und Alkalimetalle werden an Al_2O_3 kaum adsorbiert. „Es ist besonders günstig, daß die Aufspaltung der Ammonsulfidgruppe chromatographisch sehr gut gelingt, während die dort üblichen Trennungsgänge bekanntlich besonders verwickelt sind."

Pr.

Juza, R., und R. Langheim, **Die Sorption von Sauerstoff durch aktive Kohle, beurteilt nach magnetischen Messungen.** (Angew. Chem. **52**, 497, 1939.)

Die Vermutung, daß der an der Kohlenoberfläche adsorbierte Sauerstoff seinen Paramagnetismus verliert, weil er in Oberflächenoxyd übergeht, wird bestätigt. R. E. Lg.

Palkin, S., und T. C. Chadwick-Washington, D. C., **Eine Vorrichtung, um das Stoßen zu vermeiden und das Sieden zu erleichtern.** (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **11**, 509, 1939.)

Der Vorschlag von Morton, an Stelle der bekannten Siedesteinchen Glaswolle zu verwenden, um das Stoßen von Flüssigkeiten beim Sieden zu verhindern, erscheint unpraktisch wegen der großen Flüssigkeitsmenge, die von der Glaswolle festgehalten wird und die sich nur schwer auswaschen läßt. — Verff. bringen nun den Vorschlag, an Stelle der Siedesteinchen oder der Siedekapillare eine Art Tauchsieder in den mit Flüssigkeit gefüllten Kolben einzusenken. Der Mantel besteht aus einem Reagenzglas mit flachgedrücktem Boden und kleinem Knöpfchen. Es wird innen beheizt mittels Dampf, Durchleiten von entsprechend temperiertem Öl oder elektrisch mittels asbestumwickelten Heizdrahtes. Auf der Außenseite wird als Wickelung feiner gesponnener Glasfaden aufgebracht, der unten am Knöpfchen befestigt wird. Die Vorrichtung soll besonders wirksam sein, wenn der Siedevorgang häufig durch Zufügen kalter Flüssig-

keiten unterbrochen wird. Sie dient nicht, wie ausdrücklich betont wird, zur ausschließlichen Innenheizung, sondern zur Ergänzung einer von unten in beliebiger Art vorzusehenden Heizung. (Ein eigener Versuch bei einer Claisendestillation verlief wesentlich ungünstiger als bei Verwendung der üblichen Siedekapillare. — Ref.) Pr.

Leaf, C. W., und A. Knoll-New York, **Flotationszelle für das Laboratorium.** (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **11**, 510, 1939.)

Die abgebildete Zelle besitzt wesentliche Vorzüge gegenüber früheren Veröffentlichungen, z. B. im Buch des Ref. über Glasfilter. Zur Aufrechterhatlung des

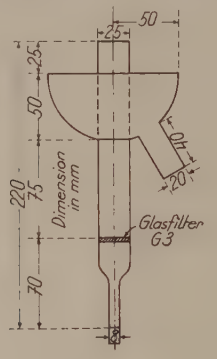


Fig. 1

konstanten Volumens muß aus einem Tropftrichter soviel Flüssigkeit ersetzt werden als überläuft. Im allgemeinen verwendet man 30—40 ccm Lösung und arbeitet 15 Min. Eine Tabelle der experimentellen Daten ist beigefügt. Pr.

V. Mineralogie und Agrikulturchemie.

Perutz, M., **Radioaktive Knollen von Devonshire, England.** (Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr., Abt. B **51**, 141, 1939.)

Sandige Matrix, in welche ein dunkles, radioaktives Uranvanadat konzentrisch gebändert und radiär verteilt ist. R. E. Lg.

Pfleiderer, H., **Strahlungs-Bioklimatik.** (Z. techn. Physik **19**, 386, 1938.)

Auch das Aerosol ist hierbei in Rechnung zu setzen. Es ist meist ein Spiegel für die Herkunft der Luftmassen. (Reine polarmaritime Luft und diesige Luft kontinental-subtropischer Herkunft.) — Die Lichteinbuße durch Großstadtdunst wird gewöhnlich überschätzt. Sie übersteigt meist nicht 20 Proz. R. E. Lg.

Jensen, E., **Das Silber auf Kongsberg.** (Norsk. geol. Tidsskr. **19**, 1, 1939.)

Auf Grund der experimentellen Nachahmungsversuche wird die ältere elektrolytische Theorie fallen gelassen. Wanderung von kolloidem Ag_2S scheint nicht in Betracht zu kommen. Fadensilber bildet sich auch im Experiment leicht bei Anwesenheit von Cu- und Sb-Verbindungen. R. E. Lg.

Smekal, A., Halle a. S., **Über den Gitterzustand von Alkalihalogenidkristallen.** (Angew. Chem. **51**, 388, 1938.)

1924—1925 begannen unabhängig voneinander G. F. Hüttig's „vagabundierende Gitterbestandteile", H. S. Taylor's „aktive Oberflächenzentren" und A. Smekal's „Unterscheidung der strukturempfindlichen und strukturunempfindlichen Festkörpereigenschaften". Nach letzterem sind die wirklichen Zustände offenbar nur metastabil. Auffallend stabil sind die Alkalihalogenidkristalle. Bei großer Reinheit kommt im wesentlichen nur der als Mosaikstruktur bekannte Gitterbaufehler vor. Auch ultramikroskopische Verunreinigungen von 0,001 Mol.-Proz. können noch zur Entstehung der inneren Spaltenstruktur beitragen. Dieses Spaltensystem ermöglicht das Eindringen von Gasen in das Kristallinnere. Diese Fehlbauzustände sind langsamen, durch die Wärmebewegung bedingten molekularen Veränderungen unterworfen, die zu stabileren Zuständen führen. R. E. Lg.

ten Bruggencate, P.-Potsdam, **Der Stand der Kenntnis von den interstellaren Linien.** (Angew. Chem. **53**, 19, 1940.)

Einige sonst schwer deutbare Spektrallinien werden zurückgeführt auf Absorption durch einen interstellaren Staub. Wahrscheinlich sind es seltene Erden, die bei sehr tiefer Temperatur außerordentlich scharfe Linien bilden können. Da die seltenen Erden dazu neigen, Verunreinigungen in Kristallen zu bilden, braucht man nicht den Schluß zu ziehen, daß sie im interstellaren Raum besonders häufig sind. R. E. Lg.

v. Nitsch, W., **Kennzeichnung der Bodenart.** (Bodenkunde u. Pflanzenernähr. **15**, 127, 1939.)

Auch die Kolloidschrumpfung wird zur Kennzeichnung der in einem Boden vorhandenen Tonmineralien herangezogen. Es ergeben sich Verhältniszahlen wie 7 für Kaolinit, 30—35 für Ton mit vorwiegend Tonmineral X und 58 für Ca-Montmorillonit. R. E. Lg.

Menzer, G., **Die Ursache des Fleckenreichtums der Elektronenaufnahme geätzter Kristalle.** (Ann. Physik [5] **36**, 239, 1939.)

Ursache ist die Mosaikstruktur der Kristalle. R. E. Lg.

Hall, N. S., und L. D. Baver, **Kolloide Eigenschaften der organischen Bodenstoffe.** (Proc. Soil Sci. Soc. America **2**, 75, 1939.)

Einfluß der Kationen auf die aus Torf ausgezogenen und elektrodialysierten organischen Kolloide:

Wanderungsgeschwindigkeit:

$$Li = Na > K > H > Ca > Ba.$$

Viskosität:

$$Ba > Ca > H > Na > Li > K.$$

Flockungsvermögen:

$$H \geq Ba \geq Ca > Mg > K > Na > Li.$$

Adsorption:

$$Th > La > Ba > Ca > Mg > K > Na > Li.$$

Für einige Böden ist es wichtig, daß die Adsorption des Mg groß, sein Flockungsvermögen gering ist. R. E. Lg.

VI. Biochemie und Medizin.

Hasché, E., **Die Wirkung von Kurzwellen auf Gewebezellen.** (Strahlentherapie **65**, 664, 1939.)

Die Wachstumshemmung und schließlich Abtötung durch 3,5-m-Wellen ist zurückzuführen auf osmotische und Diffusionsvorgänge, nicht auf Hitzekoagulation. R. E. Lg.

Theis, M.-Bonn, **Zur Frage der spezifischen Wirkungen der Ultrakurzwellen.** (Strahlenther. **66**, 404, 1939.)

Bei den Versuchen, experimentelle Belege für die sog. spezifische Wirkung der Ultrakurzwellen beizubringen, ist von Schliephake und Compère über Messungen berichtet worden, die eine Änderung der Oberflächenspannung kolloider Lösungen und Seren im Ultrakurzwellenfeld ergeben. Verf. unternimmt eine genaue Nachprüfung, wobei seine Methodik eine besonders sorgfältige Berücksichtigung des Temperatureinflusses ermöglicht. Verwandt wird die Methode der Bläschendruckmessung (es wird der Überdruck bestimmt, der gerade ausreicht, um aus einer Kapillaren Bläschen in der Meßflüssigkeit austreten zu lassen). Gemessen wird bei eingeschaltetem Feld und genau beobachteter Temperaturerhöhung, anschließend ohne Feld während der Wiederabkühlung. Decken sich die Werte beim Anstieg und Abfall, so hat keine Beeinflussung der Oberflächenspannung durch das Kurzwellenfeld stattgefunden. Dies bestätigt sich an allen untersuchten Flüssigkeiten: Wasser, Glyzerin, Oleinsäure, Benzaldehyd, Rinderserum, Saponinlösungen.

Besonders heftige Reaktion zeigten im Feld Schäume (Serum, Saponin). Sie wiesen eine die homogene Flüssigkeit stark übertreffende Erwärmung auf, wobei bei geeigneter Leitfähigkeit (NaCl-Zusatz zur Saponinlösung) diese Erwärmung besonders stark wird, so daß der Schaum in kürzester Zeit zerstört wird. Hier ergibt sich also für die Zerschäumungsanalyse in den Ultrakurzwellen ein vorteilhaftes Mittel zur Wiederauflösung der Schäume. H. Schfr.

Firdman, J., **Das Temperaturoptimum der Wirksamkeit von Enzymen in Abhängigkeit von ihrer Herkunft und ihrem Reinheitsgrad.** (Ann. Physiol. Physicochim. biol. **14**, 67, 1939.)

Das Optimum der Wirkung einer Proteinase bzw. Amylase aus Bac. mesentericus liegt bei 65° bzw. 80° C. Bei den aus Säugetieren gewonnenen beiden Enzymen liegt es bei 38°. [Ist der Unterschied vielleicht nur durch die kolloiden Trägersubstanzen bedingt? — Es sind auch die Warnungen zu beachten, welche Th. Bersin in der zweiten Auflage seiner „Enzymologie" 1939, S. 31 gegen die Prägung des Begriffs Temperaturoptimum ausspricht. Ref.] R. E. Lg.

Janke, A., **Die Wuchsstoff-Frage in der Mikrobiologie.** (Z. Bakteriol. II **100**, 409, 1939.)

Die hauptsächliche, unmittelbare Wirkung ist eine (wahrscheinlich im Chondriom sich abspielende) spezifische Bindung der Ergone an lebendes Zelleiweiß. An diese schließt sich eine oxydative Primärphase, dann eine Quellphase, an die sich die eigentliche Zellteilungs- bzw. Streckungsphase anreiht.

Daneben sind indirekte Wirkungen zu beachten, namentlich auf die Redox-Wirkung. Weichardt hat auch Dispersitätsänderungen an den Zellkolloiden angenommen. Damit stehen die Viskositätsänderungen in Zusammenhang, welche Thimann durch Plasmaströmung nachwies. Solche Viskositäts- (ferner p_H-) Änderungen können die Enzymtätigkeit vom Abbau zur Synthese umstellen. R. E. Lg.

Stanley, M. W., **Die Vervielfältigung der Virusproteine.** (Amer. Naturalist **72**, 110, 1938.) (Vgl. die demnächst in der Kolloid-Ztschr. vom gleichen Verfasser zur Veröffentlichung gelangte Arbeit: Die Kolloidchemie des Tabakmosaikvirus.)

Das serologische Verhalten zeigt, daß das Tabakmosaikvirus nicht aufgebaut wird aus (Nuklein +) den in der Pflanze vorhandenen großen Eiweißmolekülen, sondern aus kleineren, serologisch unwirksamen Einheiten. Das gleiche gilt von allen Proteinen, die in der Pflanze synthetisiert werden.

Ein Molekül Virusprotein, eingeführt in die Zelle, kann Millionen Moleküle gleicher Art erzeugen. Einige wenige sind anders (Mutation). Es ist schon gelungen, daraus neue Virusarten zu gewinnen.

Als autokatalytische Reaktion ist bekannt: Zugabe von wenig Trypsin führt in vitro Trypsinogen in Trypsin über. Aber hier ist Vorläufer und Endprodukt chemisch sehr ähnlich. Bei der Virusvervielfältigung ist es richtiger, vorläufig Unwissenheit zu bekennen, als auch hier von Autokatalyse zu sprechen. — Das Nichtatmen des Virus ist nach Stanley kein Beweis, daß ihm Leben fehlt. R. E. Lg.

Castex, M., A. Battro und A. Gorodner, **Die Proteine des Blutserums bei arterieller Blutdrucksteigerung.** (Prensa méd. argent. **26**, Nr. 16, 1939; Z. Kreislaufforschg **31**, 838, 1939.)

Widerlegung der Theorie, daß eine Anhäufung der Proteine im Blut die Ursache jener Blutdrucksteigerung sei. R. E. Lg.

Jordan, H. J. (Inst. vergl. Physiol., Utrecht), **Das Protoplasma der glatten Muskelzellen als viskoelastisches System.** (Z. mikrosk.-anat. Forschg **45**, 46, 1939.)

Phylogenetisch wird aus flüssigem Plasma Gewebe. Kontraktiles Amöbenplasma wird glatte Muskelfaser. Protoplasma ist eine mehr oder weniger viskose Flüssigkeit. Eine Muskelfaser betrachtete man bisher als feste Struktur. Diese letztere Auffassung ist nach Jordan's Untersuchungen an glatten Hohlmuskeln nicht mehr möglich. Man muß annehmen, daß sie elastische Elemente enthalten, vermutlich die spiralförmigen länglichen Moleküle Astbury's. Diese elastischen Elemente sind irgendwie in eine viskose Flüssigkeit eingebettet. Das Gleiche gilt vom plastischen Kautschuk. R. E. Lg.

Jensen, A. T., und J. E. Thygesen-Kopenhagen, **Über die Phosphatkonkremente der Harnwege.** (Z. Urol. **32**, 659, 1938.)

Die 35 untersuchten Nieren- und Blasensteine enthielten $MgNH_4PO_4 \cdot 6\,H_2O$, $\beta\,Ca_3(PO_4)_2$ und ein kolloidartiges Kalziumphosphat, welches ebenso wie das Phosphat der Knochen im Röntgendiagramm nur eine verschwommene Apatitstruktur zeigt. R. E. Lg.

Maas, J. A.-Utrecht, **Die visko-elastischen Eigenschaften von Kautschuk und glatten Muskeln, kontrolliert am Stoffwechsel des Helixfußes.** (Arch. néerl. Physiol. **23**, 1, 1938.)

Im Gegensatz zur Kontraktur zeigt der Zentraltonus des Helixfußes keinen gesteigerten Stoffwechsel. Auch hier und ferner auch am plastizierten Kautschuk zeigen sich die von H. J. Jordan gefundenen Erscheinungen des „Schneepflugeffektes" und des „Paradoxon der Dekreszente". Der Widerstand und das Nachgeben bei Belastung des Fußes von Helix pomata ohne Ganglien ist weder Tetanus noch eine langsame Dekreszente einer tonischen Kontraktion, sondern beruht auf statischen Eigenschaften visko-elastischer Natur. Das Gleiche gilt auch für die Wiederverkürzung (Recovery), d. h. die Tatsache, daß ein solcher

Fuß nach vollkommener Entlastung seine Länge nicht beibehält, sondern sich verkürzt.

Letztere ist ebenso wie beim plastizierten Kautschuk temperaturabhängig. Sie scheint bei beiden umgekehrt proportional der Temperaturerhöhung zu sein. R. E. Lg.

Jordan, H. J.-Utrecht, **Die Mollusken (mit Ausnahme der Cephalopoden) als Organisationstypus.** (Vjschr. naturforsch. Ges. Zürich **83**, 109, 1938.)

Man darf beim Vergleich von Tiergruppen miteinander nicht nur den Bau oder die Gestalt der Organe in Betracht ziehen, um zu entscheiden, ob man sie voneinander ableiten kann. Wenn ein Schneckendarm auch äußerlich dem Darm eines anderen Tieres gleichen kann, so ist er doch etwas ganz anderes, nämlich lediglich eine röhrenförmige Diffusionsmembran. R. E. Lg.

Liesegang, R. E.-Frankfurt a. M., **Altern des Nichtlebenden.** (Z. Altersforschg. **1**, 23, 1938.)

Verschiedene Modellversuche ergeben Beziehungen der Vorgänge des Alterns zu Rekristallisation, Synärese, Koagulation und der nach Wi. Ostwald benannten Ostwald-Reifung; immer handelt es sich um dichteren Zusammentritt von Teilchen oder die Erlangung größerer Formstabilität. —r.

Lampert, H.-Homburg v. d. H., **Die kolloidchemische Seite des Alterns und ihre Bedeutung für die Entstehung und Behandlung einiger Krankheiten.** (Z. Altersforschg **1**, 96, 1938.)

Nach Darlegung des Wesens der Synärese und ihrer Abhängigkeit von der aktuellen Azidität des Gewebes und von der kolloiden Beschaffenheit der Gefäße wird eine Übertragung der Ergebnisse auf die Embolie, die verschiedenen Steinbildungen, auf Arthritis def., Retinaablösung und Verbrennungen versucht. Nicht nur wegen der Ausblicke auf eine erfolgreiche Therapie jener Erkrankungen, sondern auch wegen der kritischen Einstellung zum Gebrauch der Begriffe der Synärese, Entquellung, kolloiden Entmischung usw. sei auf die Zusammenfassung hingewiesen (vgl. auch Kolloid-Z. **85**, 212, 1938.) —r.

Kuhn, W.-Kiel, **Optische Aktivität und Begrenztheit der Lebensdauer.** (Z. Altersforschg. **1**, 325, 1939.)

Der optische Reinheitsgrad der meisten optisch aktiven Verbindungen des Organismus wird von der optischen Reinheit der „aktiven Pfeilersubstanzen" bestimmt, die dann den Reinheitsgrad sonst vorkommender, optisch aktiver Stoffe stabilisieren. Nach einleitender Untersuchung der Bedeutung von Diastereomeren (die sich wie zwei rechte Hände von einer rechten und einer linken Hand unterscheiden) für die katalytische Bildung optisch aktiver Stoffe und für die Verschiedenheit des Organismus gegen Rechts- und Linksantipoden wird aus der Untersuchung der kinetischen und thermodynamischen Bedingungen des Aufbaues optisch aktiver Stoffe unter Mitwirkung optisch aktiver Katalysatoren gefolgert, daß die Erhaltung des Reinheitsgrades der katalytisch erzeugten Stoffe von dauernd einseitig gerichtetem Umsatz der Körpersubstanz abhängt. Trotz aller Vorkehrungen im Organismus bleibt jener Reinheitsgrad nicht unbegrenzt erhalten, sondern erfährt eine gewisse Alterung. Endlich steht die Zeit einer bestimmten Reinheitsabnahme des in Kontakt mit dem Katalysator aufgebauten optisch aktiven Stoffes zu der zu seiner Erzeugung benötigten Zeit in einem konstanten Verhältnis (vergleichbar dem Verhältnis von Wachstumsdauer bis zur Reife und Gesamtlebensdauer; letztere Beziehung könnte sich aus den kinetischen Gesetzen ergeben, die die katalytische Erzeugung optisch aktiver Stoffe beherrschen). —r.

Liesegang, R. E.-Frankfurt a. M., **Das Altern einer silberhaltigen Gelatine.** (Z. Altersforschg **1**, 342, 1939.)

Modellversuche mit solchen und andern Gelatinepräparaten lehren die Bedeutung von Lösungsübersättigungen für manche Lebensvorgänge und die schrittweise zu verfolgende Synärese als Wirkung des Alterns. —r.

Thorun, G.-Königsberg, **Polarisationsmikroskopische Untersuchungen des Tarsus.** (Z. Altersforschg **1**, 371, 1939.)

Ältere Lidknorpel zeigen eine Zunahme doppelbrechender Substanzen in Bindegewebefasern und Meibom'schen Drüsen, vermutlich wegen zusätzlicher Einlagerung doppelbrechender Lipoide (Cholesterinester) als Folge der Bradytrophie des Gewebes. —r.

Kamiya, N.-z. Zt. Gießen, **Die Rhythmik des metabolischen Formwechsels der Euglenen.** (Ber. Dtsch. bot. Ges. **57**, 231, 1939.)

Die durch thermische, photische, Säure- oder osmotische Beeinflussung hervorgerufenen metabolischen Veränderungen verlaufen nach einem autonomen Rhythmus, der aber wie jener der Kontraktion der pulsierenden Vakuolen von jenen Bedingungen (außer der Konzentration des Mediums) weitgehend abhängig ist. —r.

Küster, E.-Gießen, **Rhythmische Fällungen zelleigener Farbstoffe in Zellmembranen.** (Ber. Dtsch. bot. Ges. **57**, 380, 1939.)

In den zylindrischen Zellen der Haare auf den Kapseln von Impatiens hortensis entstehen durch Nekrose zystolithenartige Membranwarzen, die an der dem Plasma zugewendeten Seite oft geschichtet sind und sich vielfach mit einem farbigen Hof (Nekrosepigment) umgeben, der manchmal eine den Liesegang-Ringen vergleichbare Kristallisationsrhythmik zeigt. —r.

Biebl, R.-Wien, **Protoplasmatische Ökologie der Meeresalgen.** (Ber. Dtsch. bot. Ges. **57**, Gen.-Vers.-H., 78, 1939.)

Es ergibt sich eine Verteilung der Grün-, Rot- und Braunalgen (Neapel) nach der osmotischen Resistenzbreite nebst Wärmeresistenz und dem Vorkommen in Gezeitenzone, Ebbelinie und Tiefe. —r.

Lepeschkin, W. W.-Wien, **Hochmolekulare organische Komplexe und ihre Veränderung in pflanzlichen Zellen und Geweben.** (Ber. Dtsch. bot. Ges., Gen.-Vers.-H., 91, 1939.)

Aus der Veränderung der Streuung ultraroter Strahlen beim Absterben (Töten) von Zellen wird auf den Zerfall hochmolekularer organischer Komplexe geschlossen, die Produkte der Zelltätigkeit sind und sich am Stoffwechsel (Hefekultur) beteiligen (wohl die schon früher angenommenen „Vitaide"). Das Protoplasma wird als Fluoid angesehen (s. Protoplasma **33**, 1, 1939.) —r.

Hertel, W., **Beiträge zur Kenntnis maßhafter Beziehungen im Wasserhaushalt I.** (Flora **133**, 143, 1939.)

Zur Gewinnung zuverlässiger Absolutwerte der Saugspannung ist eine komplizierte Apparatur zu-

sammengestellt worden, mit der die absolute und die relative Dampfspannung sehr genau ermittelt werden kann (Dauer einer Bestimmung: 3 Stunden). Bei Submersen und bei den in feuchter Kammer guttierenden Blättern wird die Saugspannung 0 erhalten; das nach Chu angeblich häufige Vorkommen negativer Wanddrucke wird widerlegt. —r.

Lehotzky, P. v.-Csikvánd (Ungarn), **Über die elektrische Ladung der Zellbestandteile.** (Arch. exper. Zellforschg **23**, 84, 1939.)

Die Bestimmungen beruhen auf den Quellungsbeeinflussungen der Zellen und Gewebe nach Einwirken von Säuren und Laugen. [Übrigens ist diese Methode sicher ebenso unsicher wie die beanstandeten Schlüsse aus Vitalfärbungsversuchen; man bedenke nur, daß seine Darlegungen, gestützt auf das Verhalten von Gelatinegelen, schon aus theoretischen Gründen allein den Ampholytanteil der Zellen betreffen können. Auch die Verwendung der starken Mineralsäuren und -basen würde Zurückhaltung gegenüber den Ergebnissen fordern, wenn diese nicht mit bisherigen Befunden völlig in Einklang wären.] Die Infusorien sterben in einem Medium $< p_H$ 4,2 bzw. > 11, weil dann die intraplasmatische oder karyoplasmatische Azidität plötzlich sinkt bzw. steigt; das Zytoplasma zeigt größeres Pufferungsvermögen als der Kern. —r.

Monné, L.-Lemberg, **Über die Farbenveränderung der Mitochondrien und des Golgi-Apparates im Dunkelfeld.** (Arch. exper. Zellforschg **23**, 157, 1939.)

Die Farbenerscheinung der Mitochondrien und des Golgi-Apparats in lebenden Spermatozyten und Spermatiden von Mollusken im Dunkelfelde werden als selektive Beugung im Zusammenhang mit der Dispersion der Brechungskoeffizienten gedeutet. Die Unterschiede der Farbenänderung beider Elemente bei Einwirken wasserentziehender und koagulierender Mittel erklären sich aus dem mehr hydrophilen Verhalten der Mitochondrien im Vergleich zum mehr hydrophoben Golgi-Apparat und beruhen auf der besonderen Lipoidanordnung in der Hülle des letzteren; diese Anordnung ermöglicht die Darstellung im Dunkelfelde beobachtbarer Myelinfiguren. —r.

Monné, L.-Lemberg, **Polarisationsoptische Untersuchungen über die Kernmembran.** (Protoplasma **33**, 18, 1939.)

Die Kernmembran von Ovozyten, Spermatozyten, Nährzellen und Leydig'schen Blasenzellen von Helix pomatia und lutescens sind negativ doppelbrechend in bezug auf den Radius, wie außer bei Spermatozyten schon in vivo, besonders deutlich im abgebeugten Licht, kenntlich wird. Bei Einwirken von 2 Proz. NaCl tritt an ausgewachsenen Spermatozyten eine Dickenzunahme der Membran und ein Umschlagen in positive Doppelbrechung ein. —r.

Lanz, I.-Gießen, **Über die Wirkung der Zentrifugenbehandlung auf den lebendigen Zellinhalt.** (Arch. exper. Zellforschg **23**, 220, 1939.)

Unabhängig von H. T. Northen (s. Kolloid-Z. **87**, 90) ist bei Cladophora-Arten bei mehrmaliger Umkehr des Zentrifugierens eine „erhebliche Verringerung der Plasmaviskosität" (bestimmt aus der Plasmolyseform) gefunden worden (sonst nur morphologische Befunde). —r.

Weide, A.-Gießen, **Beobachtungen an Plasmaexplantaten von Phycomyces.** (Arch. exper. Zellforschg **23**, 299, 1939.)

Die aus Sporangiumträgern isolierten „Plasmodien" können um die Vakuole herum zellulosig degenerierende Hüllen bilden, die das Licht doppelt brechen. —r.

Heidt, K.-Gießen, **Zytomorphologie und Zytogenese bei Mougeotia normaler und abnormer Konstitution.** (Arch. exper. Zellforschg **23**, 367, 1939.)

Der osmotische Wert von Micromyces Zygogonii befallener Zellen von M. scalaris ist niedriger als der gesunder Nachbarzellen, aber größer als der spontan kernlos auftretender Gametangien. Neben interkalar liegenden Gametangien steigt der osmotische Wert der vegetativen Zellen in der Richtung nach den Gametangien an. —r.

Staudacher, E. V.-Padua, **Mikrurgische Untersuchungen über die Spermatozoen von Discoglossus pictus.** (Arch. exper. Zellforschg **23**, 426, 1939.)

Nach den mit Nadeln am Manipulator nach Janse-Péterfi ausgeführten Versuchen sind die Spermien starre Körper, in denen bei Beschädigung des Kopfes oder der Geißel elastische Kräfte ausgelöst werden. Nach schwachem Ziehen nimmt der Kopf die alte Form wieder an, nach starkem treten ebenso wie bei Umrühren und Schütteln der Spermien Verlust der Starrheit, plastische Verformbarkeit usw. auf, die als thixotrope Erscheinungen gedeutet werden. Weitere Befunde werden über einzelne Teile der Spermien mitgeteilt. —r.

Lepeschkin, W. W.-Wien, **Über Fluoid-Eigenschaften des Protoplasmas.** (Protoplasma **33**, 1, 1939.)

Die Befunde am Protoplasma von Chara fragilis und von Seeigeleiern im Leben, bei und nach Absterben führen zu der Auffassung, daß die Intergranularsubstanz ein Fluoid ist, d. h. flüssigen Niederschlägen bei der flüssig-flüssigen Entmischung von Kolloidlösungen entspricht. Derartige Niederschläge entstehen, wenn stark hydratisierte flüssige Kolloidteilchen mit langen, zusammengerollten Hauptvalenzketten nach Reduktion ihrer Wasserhüllen unter Einwirkung molekularer Kräfte zusammenfließen (vgl. Wo. Ostwald und Köhler, Kolloid-Z. **43**, 131). Die flüssig-flüssige Entmischung soll also nicht zu einem Koazervat führen (s. Bungenberg de Jong, Kolloid-Z. **60**, 350, 1932), in dem die abgesetzten Kolloidteilchen in dem aus den Solvatmänteln zusammengeflossenen Dispersionsmittel suspendiert sind. Die dargelegte, durch interessante Versuche ausführlich begründete Auffassung, zu der hier auf die Modellversuche mit den Systemen Gelatine-Wasser-Sulfosalizylsäure bzw. -Resorzin (s. Kolloid-Z. **85**, 52, 1938) hingewiesen sei, steht in Einklang mit neueren Ergebnissen von Bungenberg de Jong (s. Kolloid-Z. **80**, 221, 1937), nach denen die flüssigen Niederschläge als Mizellarflüssigkeiten betrachtet werden. Außer dem großen Wassergehalt und der Unmischbarkeit mit Wasser hat das Protoplasma mit Fluoiden gemeinsam, daß es bei zunehmendem Wassergehalt des Milieus aus diesem Wasser aufnimmt und nach Durchlaufen eines Vakuolisationsstadiums sich in Wasser löst, daß ferner diese Auflösung ausbleibt nach Einwirkung von Mitteln, die mit ihrer Hauptsubstanz ein in Wasser unlösliches „Koagulat" bilden. —r.

Schmidt, H.-Darmstadt, **Plasmazustand und Wasserhaushalt bei Lamium maculatum.** (Protoplasma **33**, 25, 1939.)

Zellen der in Trockenkultur gehaltenen Pflanzen besitzen einen höheren osmotischen Wert und nach Plasmolyseform und -zeit und den Zentrifugierversuchen eine höhere Viskosität als die Zellen der Feuchtkulturen. Nach Deplasmolyse- und plasmometrischen Methoden permeiert Glyzerin bei ersteren schneller als Harnstoff, bei letzteren langsamer; erst bei der herbstlichen Temperaturabnahme folgen erstere auch dem andern Typus, indem die Permeabilität von Harnstoff etwas erhöht, die von Glyzerin stark erniedrigt wird. Vermutlich bewirkt die Trockenkultur eine Entquellung der die Plasmagrenzschichten bildenden hydrophilen Kolloide und damit eine Verringerung der Viskosität und der Harnstoffpermeabilität, während eine Permeabilitätszunahme für Glyzerin aus einer Veränderung der Lipoidlöslichkeit der Grenzschichten zu erklären ist. —r.

Schmidt, W. J.-Gießen, **Über die Doppelbrechung des Amöbenplasmas.** (Protoplasma **33**, 44, 1939.)

Positiv doppelbrechend in bezug auf die Tangente (negativ zum Radius als der optischen Achse) ist vor allem das körnchenfreie Ektoplasma, für das bei dem Vorkommen von Proteinen also Folienstruktur der Oberflächenschicht anzunehmen ist. Beim Kriechen sinkt die Doppelbrechung mit der erhöhten Fluidität; im Entoplasma sind nur die Granula doppelbrechend (die größeren mit Polarisationskreuz). Bei Enzystierung setzt sich das stärker doppelbrechend werdende Ektoplasma als gerunzelte Membran ab. Die Kernmembran zeigt ein durch den Folienbau verständliches negatives Kreuz. Nach der Doppelbrechung des die Vakuole umgebenden Protoplasmas müssen dessen Polypeptidketten ebenfalls eine Folie bilden, die bei Entleerung der Vakuole unter Absinken der Doppelbrechung zusammenfällt; vielleicht beruht die Kontraktion der Vakuole auf einer Verkürzung jener Polypeptidmolekeln. —r.

Lepeschkin, W. W.-Wien, **Ultrarote Strahlen im Dienste der Erforschung des molekularen Baues des Protoplasmas I.** (Protoplasma **33**, 50, 1939.)

Die weitgehend mit Wasser injizierten Blatt-, Stengel- und Wurzelparenchyme werden ultrarot durchstrahlt. Die untersuchte Lichtstreuung besteht hauptsächlich aus der longitudinalen Streuung (Plotnikow-Effekt), die als Streuungshalbkreis aufgenommen wird (bei Durchleuchten mancher Gewebe daneben eine durch unbekannte Substanzen bedingte Fluoreszenz, die im Rot am schwächsten ist). Die Streuung nimmt mit der Dicke der durchstrahlten Gewebe bis zu einem Maximum zu, weil die bei weiterer Dickenzunahme auftretende Streuungsreflexion den Effekt erniedrigt. Die Ursache des Effekts soll bei den Pflanzenzellen das Vorkommen verzweigter Kettenmolekeln der Vitaide (s. Kolloid-Z. **72**, 367, 1935) sein, während die Kettenmolekeln der Wandzellulose von geringerer Bedeutung dafür sein sollen. Die Streuung von Hefesuspensionen läßt erschließen, daß hier etwa der halbe Effekt die Longitudinalstreuung ist, die andere Hälfte von dem Tyndall-Effekt der suspendierten Zellen herrührt, während der intrazelluläre Tyndall-Effekt unbedeutend ist; bei Pferde-Erythrozyten beruht die Streuung hingegen überwiegend auf dem Plotnikow-Effekt. Beim Abtöten durch die verschiedensten Agentien wie bei Zellschädigung wird eine Abnahme des Streueffektes gefunden, die im Falle der Schädigung wohl auf partiellem Zerfall der Vitaide beruht. Unter bestimmten Bedingungen beträgt die Abnahme bei Erythrozyten dann nur 50 Proz., wenn eine grobe Koagulation des Zellinhalts eine Tyndall-Erscheinung im Ultrarot auftreten läßt. —r.

Eibl, K.-Wien, **Das Verhalten der Spirogyra-Chloroplasten bei Zentrifugierung.** (Protoplasma **33**, 73, 1939.)

Nach dem Verhalten der Chloroplastenbänder werden steife und weiche unterschieden; erstere zeigen hohe, letztere niedrige Verlagerungszeiten. Zu verschiedenen Zeiten und unter ungleichen Umständen wechselt die Zugehörigkeit zu den Typen. Bei der Rückverlagerung werden die weichen Chloroplasten im Zusammenwirken mit lebenden Kräften der Zelle neu aufgebaut, während die steifen — vielleicht infolge ihrer Eigenelastizität — nur ausgedehnt werden. —r.

Hasama, Bun-Ichi-Keijo, **Potentialschwankungen am Leuchtorgan des Glühwurms.** (Protoplasma **33**, 103, 1939.)

Von dem Leuchtorgan von Luciola cruciata sind die Potentialschwankungen mit unpolarisierbaren Zn-$ZnSO_4$-Elektroden mit Ansatzstücken aus Ton und darin eingekneteten Wollfäden oder mit Nadelelektroden abgeleitet worden. Die Schwankungen der Kurve des am Saitengalvanometer abgeleiteten Aktionsstromes („Elektroluminogramm") entsprechen dem Aufleuchten; sie werden in O_2-Atmosphäre verstärkt, in $CHCl_3$ abgeschwächt bis aufgehoben. Anhangsweise mitgeteilte Versuche an Retinaschnitten des Frosches zeigen, daß das Pigment darin durch das Lumineszenzlicht verschoben wird (Verstärkung dieser Erscheinung durch lichtkatalysatorisch wirksames Trypaflavin). —r.

Lison, L., und J. Fautrez-Brüssel, **Physikochemisches Studium der Farbstoffe in ihren biologischen Anwendungen.** (Protoplasma **33**, 116, 1939.)

Ein Sammelreferat nur der wichtigsten Literaturquellen über die Klassifikationsversuche der Farbstoffe, ihre chemische Beeinflussung und Umformung im biologischen Milieu (Reduktion zu Leukobasen, Bildung von Farbkarbinolen, Metachromasie), Dispersion in wässerigen Lösungen und Diffusibilität in Gelen, Lipoidlöslichkeit, elektrische Ladung, Flockbarkeit, Oberflächenaktivität und Elektrokapillarität und über die physiko-chemischen Wandlungen im kolloiden Milieu insbesondere der Sera. —r.

Eibl, K.-Wien, **Plasmolytische Untersuchungen an den Plastiden von Spirogyra.** (Protoplasma **33**, 161, 1940.)

Je nach der Konsistenz zerreißen die Chromatophoren bei Beginn der kapillaren Einschnürung oder zerfallen bei der Zerteilung des Protoplasten oder bleiben bei dessen tropfigem Zerfall als „grüne Brücken" erhalten oder verhindern überhaupt den Zerfall; eingehend untersucht wird der dritte dieser 4 Typen, bei dem noch manche Unterschiede entsprechend physikalischen Eigenschaften gefunden werden, besonders wenn die Plasmolyse noch mit Zentrifugierung verbunden wird. Bei Fusionsversuchen wird ein vorangehendes Verklebungsstadium nachgewiesen. —r.

Ursprung, A.-Freiburg/Schweiz, **Über den Einfluß von Temperaturdifferenzen auf die Osmose.** (Protoplasma **33**, 200, 1940.)

Entgegen der Annahme von E. Ernst und J. Koczkás (Z. Physik **109**, 625, 1938), die übrigens Erscheinungen der Thermoosmose völlig unberücksichtigt lassen, ergeben Nachprüfungen ihrer Versuche keinen sicheren Anhalt für die Beteiligung jener oder des von ihnen angenommenen Dampfdruckes bei der Osmose. Alle durch Temperaturunterschiede bedingten Meniskusbewegungen erklären sich aus Volumänderungen oder teilweise aus osmotischen, durch Saugkraftunterschiede bedingten Wirkungen der Lösung auf das Wasser oder in geringem Maße aus Dimensionsänderungen der Osmometerwand. —r.

Collander, R.-Helsingfors, **Permeabilitätsstudien an Characeen, III. Die Aufnahme und Abgabe von Kationen.** (Protoplasma **33**, 215, 1940.)

Die Li-Aufnahme durch Chara-Zellen aus LiCl-Lösungen steigt bei 10facher Konzentration 2- bis 4fach und erreicht selbst in 2wöchentlichem Dunkelversuch kein Gleichgewicht; bei Übertragung in Li-freies Medium tritt das Ion nicht aus. Durch Belichten wird die Aufnahme von Li, K, Rb und Sr gesteigert, besonders auch bei Verwendung von Tolypellopsis, dagegen bei N-Durchströmung des Mediums gehemmt, während die C_H zwischen p_H 5 und 8,4 ohne besonderen Einfluß ist. Bei letzterer Pflanze häufen die jungen Zellen die Kationen in der Reihe $K > Rb \gg Ca > Na$, Li auf; aber auch ausgewachsene Zellen beider Versuchspflanzen können sich aus verdünnten Medien die Kationen anreichern, besonders das K^+. Genaue Versuche scheinen zu zeigen, daß aus gemischtem Ionenmedium die Aufnahme von Na oder K oder beiden eingeschränkt wird (adenoide Mitwirkung des Protoplasmas? Man vgl. hierzu auch die quantitativen Versuche des Austausches von K gegen Rb). Als Absorptionsreihe wird für Tol. $Rb > Li > Sr > Mn$, für Chara $K > Rb$, $Li > Cs > Sr > Mn$ gefunden; Li wird schneller als SO_4'' oder SCN', aber langsamer als Br' aufgenommen. — Im ganzen werden also durch diese spektralanalytischen Ergebnisse die Befunde von Hoagland und Mitarbeitern (1923—1930) an Nitella clavata bestätigt. —r.

Höfler, Ruth-Graz, **Silbernitrat-Reduktion der Schließzellen und Öffnungszustand der Stomata.** (Protoplasma **33**, 258, 1940.)

Unterschieden wird zwischen diffuser Protoplasten- und lokalisierter Chloroplastenschwärzung von Vicia-Zellen durch Giroud'sches Reagens (saure $AgNO_3$-Lösung); die Art der Reaktion der Schließzellen hängt nicht unmittelbar von vorangegangener Belichtung, sondern vom Stärkegehalt ab; dieser Zusammenhang der Erscheinung mit dem Kohlehydratstoffwechsel kann entweder darauf beruhen, daß die Glukose der Reduktor ist, oder besagen, daß die Askorbinsäure als solche wirkt. —r.

Ertl, O.-Graz, **Über die Silbernitrat-Reduktion der Plastiden.** (Protoplasma **33**, 275, 1940.)

Das Vermögen, Giroud'sches Reagens zu reduzieren, kommt auch einigen der untersuchten Algen zu (Spirogyra, Zygnema, Mougeotia u. a.), geht aber mit dem Absterben verloren, obschon es durch Narkotisieren mit 2 Proz. Äther wasser oder UV-Bestrahlung in nicht-letalen Dosen nicht gehemmt wird. Den Zellen etiolierter Blätter (und Keimlinge) fehlt das Vermögen bis zu einer vom Alter und von der Temperatur abhängigen Vorbelichtungszeit (ob also das Chlorophyll als Sensibilisator, die Glukose als Reduktor nötig?). —r.

Kersting, F.-Berlin, **Zur Frage der Kationenwirkung auf die lebende Pflanzenzelle.** (Jb. wiss. Bot. **87**, 706, 1939.)

Die Giftwirkung von K- und besonders Mg-Lösungen kann durch Ca nur gehemmt werden, wenn dieses in der Außenlösung vorkommt. Mit zunehmender Temperatur steigt die Giftwirkung jedes Salzes — wohl entsprechend der Permeabilitätszunahme — an, zumal bei häufigem Wechsel der Temperatur. Hinsichtlich der zytologischen Schädigungen der Gifte wird gefunden, daß Vakuolisierung, Rißbildung, Strukturvergröberung und Plasmaverarmung wenigstens teilweise auf Giftwirkung von Ionen beruhen, aber unregelmäßige Teilungsbilder entgegen Sorokin und Sommer durch die zur Untersuchung herangezogenen Fixiermittel bedingt werden. —r.

Bancher, E., **Mikrurgische Untersuchungen an pflanzlichen Zellkernen I.** (Biol. generalis [Wien] **14**, 293, 1938.)

Beim Einstich der Mikronadel in das Zytoplasma der Zwiebelschuppenzellen von Allium entsteht in Paraffinöl eine irreversible, in doppelt-destilliertem Wasser oder in isotonischer Traubenzuckerlösung eine reversible Vergröberung der Kernstruktur. Durch 0,3 mol KNO_3 oder KCNS differenziert sich der Kern in einen Sol- und einen Gelteil, in 0,4 mol K-Salzen entsteht ein optisch leerer Gelkern. Da diese Veränderungen in isotonischen Zuckerlösungen ausbleiben, müssen sie auf der C_K beruhen. Strukturierte Kerne sind beim Anstechen zähflüssig, hyaline flüssig und klebrig, die optisch leeren platzen beim Anstechen und lösen sich auf. Ca-Salze bewirken eine Verfestigung der Kernmembran und des Tonoplasten, aber keine Trennung in Sol und Gel; solche Kerne platzen früh, lassen sich aber schwer anstechen. —r.

Umezu, M., und Th. Wagner-Jauregg, **Über die Gerüstsubstanz der Tuberkelbazillen.** (Biochem. Z. **298**, 115, 1938.)

Extrahiert man menschliche Tuberkelbazillen nach Chargaff (Abderhalden, Hdb. d. biol. Arbeitsmethoden Abt. XII, Teil 12, Heft 2, 92, 1933) mit Lipoidlösungsmitteln, so bleibt eine Restmenge von 40—45 Proz. der angewandten Bakterienmenge zurück, die aus Gerüst- und Stützsubstanzen besteht. Durch Behandeln mit verdünnten Säuren oder Laugen werden aus dem Restkörper etwa 11—13 Proz. chemisch gebundenes Wachs gewonnen, das nach Umfällen aus Äther mit Methanol bei 50 Grad schmilzt. Ein großer Teil der Gerüstsubstanzen besteht aus Kohlenhydraten. Es wird z. B. durch Hydrolyse mit Bariumhydroxyd ein nicht reduzierendes wasserlösliches Polysaccharid erhalten, das nach Behandlung mit neutralem Bleiazetat und Fällen mit Bleiessig aus ammoniakalischer Lösung noch 2,7 Proz. N enthält und bei der sauren Hydrolyse hauptsächlich d-Arabinose ergibt. Neben diesem Polysaccharid wird bei der Alkalibehandlung des Restkörpers eine aus d-Mannonsäure bestehende saure Fraktion erhalten.

Von Aminosäuren kann im alkalischen Hydrolysat Tyrosin nachgewiesen werden. Demnach besteht die Gerüstsubstanz menschlicher Tuberkelbazillen aus Komplexen aus Kohlenhydraten, Aminosäuren (bzw. Polypeptiden oder Proteinen) und gebundenem Lipoid. Sch.

Jühling, L., und E. Wöhlisch, **Über Fibrinogenolyse unter dem Einfluß hydrotroper Substanzen.** (Biochem. Z. **298**, 312, 1938.)

Nach früheren Untersuchungen vermag Harnstoff in höherer Konzentration Fibrinogen weitgehend vor spontaner Denaturierung zu schützen. Wird jedoch Plasma vom Rind, Pferd oder Schwein mit Harnstoffkonzentrationen über 15 Proz. versetzt, so tritt nach einigen Tagen eine vollständige Zerstörung des Fibrinogens ein. Bei geringeren Konzentrationen als 15 Proz. kommt eine derartige Fibrinogenolyse nicht zustande. Andere Hydrotropika wie Na-hippurat, -benzoat, -salizylat, aber auch Kaliumrhodanid bewirken ebenfalls eine Fibrinogenolyse im Plasma. Da auch Fibrinogenlösungen, die bei der Herstellung vor der Abscheidung des Fibrinogens durch NaCl ausnahmsweise nicht mit tertiärem Kalziumphosphat (zur Entfernung des Prothrombins) behandelt werden, das für Plasma charakteristische Verschwinden des Fibrinogens nach Harnstoffzusatz zeigen, liegt es nahe, für die Zerstörung des Fibrinogens ein fibrinogenolytisches Ferment verantwortlich zu machen, dessen Vorstufe durch Kalziumphosphat entfernt und das durch Hydrotropika aktiviert wird. Die alleinige Einwirkung von Kalziumphosphat auf Plasma genügt allerdings noch nicht zur restlosen Beseitigung des fibrinogenolytischen Prinzips, obgleich sich nach dieser Vorbehandlung eine Verlangsamung der Fibrinogenolyse durch Harnstoff bemerkbar macht. Ist das angenommene Ferment durch längere Einwirkung von Harnstoff auf Plasma genügend aktiviert, so vermag es auch nach Beseitigung des Harnstoffs durch Dialyse das Fibrinogen einer harnstoffhaltigen Fibrinogenlösung zum Verschwinden zu bringen. Gegenüber fibrinogenhaltigem Normalplasma kann das fibrinogenolytisch wirkende Plasma keine fibrinzerstörende Wirkung entfalten, da Plasma einen gegen die Fibrinogenolyse gerichteten Hemmungskörper enthält. Wahrscheinlich beruht die Aktivierung der Fibrinogenase auf einer Beseitigung von Hemmungskörpern. Die im Plasma vorhandene Vorstufe der Fibrinogenase ist im Serum anscheinend nicht vorhanden, denn durch Vermischen von harnstoffhaltigem Serum mit harnstoffhaltiger Fibrinogenlösung läßt sich keine Fibrinogenolyse nachweisen. Da auch in einem Plasma, dem durch Halbsättigen mit NaCl das Fibrinogen entzogen wurde, keine Fibrinogenase mit Hilfe der Harnstoffaktivierung nachgewiesen werden kann, liegt die Vermutung nahe, daß die Vorstufe des Fermentes an das Fibrinogen gekoppelt ist.

Außer Fibrinogen vermag das Ferment auch Fibrin zu zerstören, jedoch zeigt sich ein unterschiedliches Verhalten gegenüber Schweine-, Pferde- und Rinderfibrin, von denen stets die beiden ersteren, jedoch niemals das letztere der Fibrinolyse verfällt. Das Fibrinolysin des Schweinefibrins wirkt gleichzeitig fibrinogenolytisch, das des Pferdefibrins dagegen nicht immer und meist nur schwach. Sch.

Fischer, F. G., und K. Hultzsch, **Über die Bindung des Eisens in Eiweißstoffen.** (Biochem. Z. **299**, 104, 1938.)

Bekanntlich werden Eisensalze von phosphorfreien Eiweißkörpern wie Serumeiweiß, Ovoglobulin und Ovalbumin in neutraler und schwach saurer Lösung gebunden. Derartige Verbindungen dissoziieren unterhalb von p_H 1—2. Im Gegensatz zu den phosphorfreien Eiweißkörpern entstehen aus Phosphorproteiden, von denen Vitellin, Vitellinsäure und Kasein untersucht werden, und aus Nukleinsäure Eisenverbindungen, die auch bei $p_H < 1$ beständig sind. Man spricht in solchen Fällen von einer „Maskierung" des Eisens, die aber nur bei Ferriionen stattfindet, während die weniger hydrolysierenden Ferroionen, wie auch zweiwertiges Nickel, Mangan, Kobalt und Kupfer in stark saurer Lösung ($^2/_3$ n HCl) nicht gebunden werden. Diphenylphosphorsäure gibt den Phosphorproteiden entsprechende Verbindungen mit Ferriionen. Die bei der Einwirkung proteolytischer Fermente auf Vitellin und Kasein sich bildenden phosphorreichen Spaltprodukte zeigen eine erhöhte Eisenbindung. Bei Einwirkung von Alkali auf Vitellin werden Phosphorsäuren und Eisen in entsprechenden Mengen frei. Auf Grund dieser Befunde kann geschlossen werden, daß die Maskierung des Eisens in Eiweißstoffen und Nukleinsäuren auf der Bildung komplexer Ferrisalze mit der organisch gebundenen Phosphorsäure beruht und daß die entstandenen Komplexverbindungen auch in stark salzsaurer Lösung nur sehr wenig dissoziieren. Quantitative Versuche über die Bindung von Ferrieisen mit Vitellin, Vitellinsäure und Kasein stützen eine derartige Annahme. Sie ergeben, daß in allen Fällen die aufgenommene Eisenmenge dem Phosphorgehalt proportional ist und daß pro Mol vorhandenen Phosphors ein Äquivalent $Fe^{\cdots}$ ($^1/_3$ Mol) gebunden wird. Sch.

Klecczkowski, A., **Über den Kohlenhydrat- und Lipoidgehalt verschiedener Fraktionen von Serumalbumin von Pferden.** (Biochem. Z. **299**, 311, 1938.)

Das nach Hewitt (Biochemical J. **30**, 2229, 1936; dass. **31**, 360, 1937) gewonnene kristallisierte Serumalbumin ist das reinste Protein, das aus einer von Globulinen befreiten ammonsulfathaltigen Serumalbuminlösung darstellbar ist, es enthält nur 0,1 Proz. Kohlenhydrate und 0,35 Proz. Lipoide. Eine besonders lipoidreiche Albuminfraktion wird nach Macheboeuf (Thèses fac. des Sciences, Paris 1928, Laval) durch Ansäuern des durch Halbsättigung mit Ammonsulfat gewonnenen Globulinfiltrates auf p_H 3,8 abgeschieden, und zwar kann in einem durch wiederholtes Lösen bei p_H 8,0 mit Ammoniak und Ausfällen bei p_H 3,7—3,8 mit H_2SO_4 gereinigten Produkt ein Lipoidgehalt von 26,2 Proz. und 0,9 Proz. Zucker ermittelt werden. Neben diesen Fraktionen kommen im Serumalbumin noch besonders kohlenhydratreiche (3,8 bis 7,1 Proz. Zucker enthaltende) Albumine vor, die erst bei Zweidrittel- und Ganzsättigung mit Ammonsulfat ausfallen. Der Lipoidgehalt dieser schwer fällbaren Albumine ist nur unwesentlich höher als der des kristallisierten Albumins, weshalb sie als Glykoproteide angesehen werden können. Bei p_H 4,6—4,8 fällt bei Zweidrittelsättigung eine vierte Albuminfraktion aus, die 2,1 Proz. Lipoid und 2,6 Proz. Kohlenhydrat enthält, die aber wahrscheinlich nicht einheitlich ist, denn beim Behandeln mit H_2O läßt sich aus ihr eine unlösliche Unterfraktion mit 4,8 Proz. Kohlenhydrat und 2,3 Proz. Lipoid gewinnen. Sch.

Hansen, A., **Reinigung und Konzentrierung von Diphtherie-Antitoxin durch Adsorption nach der Autolyse mit Pepsin.** (Biochem. Z. **299**, 363, 1938.)

Während es nicht möglich ist, Diphtherie-Antitoxin durch Adsorption an $Al(OH)_3$ von begleitenden Eiweißstoffen zu trennen, kann aus zuvor mit Pepsin leicht abgebautem Diphtherie-Serum durch $Al(OH)_3$ unspezifisches Eiweiß fortadsorbiert werden, während das Antitoxin in gereinigtem Zustand zurückbleibt. Voraussetzung für das Gelingen einer derartigen Adsorption ist folgende Vorbehandlung des Serums:

Die den Angriff des Pepsins störenden Lipoide müssen zuvor durch Fällen mit Bentonit aus dem Serum entfernt werden. Hierzu wird das letztere auf das 4fache Volumen mit H_2O verdünnt und bei p_H 5,5 (Azetatpuffer) mit der erforderlichen Menge 2proz. Bentonitsuspension versetzt.

Durch diese Vorbehandlung wird gleichzeitig das bei 24proz. Sättigung mit Ammoniumsulfat ausfallende Fibrinoglobulin entfernt. Das Zentrifugat wird nach weiterem Verdünnen mit dem halben Volumen H_2O bei p_H 3,2—3,4 mit einer Menge von 2 g Pepsin pro 1 Liter Rohserum 4 Stunden lang bei 32° behandelt. Die hierauf folgende Adsorption mit $Al(OH)_3$ wird bei p_H 6,5 durchgeführt, am besten mit abgestuften Mengen. In der Regel erhält man bei 4maligem Zusetzen und sofortigem Abzentrifugieren von 5 Volumen/Proz. $Al(OH)_3$-Gel eine 3,2- bis 3,4fache Reinigung des Antitoxins bei einer Ausbeute von 70—80 Proz. Die Konzentrierung des stark verdünnten Antitoxins erfolgt durch Eindampfen am Vakuum oder Ultrafiltration durch Nierenfilter, die mit $3^1/_2$proz. Eisessig-Kollodium-Lösung präpariert werden. Verluste durch Ankleben an das Filtergerät können dadurch vermieden werden, daß man die Einengung bei einem Eiweißgehalt von 7—8 Proz. abbricht und eine weitere Konzentration durch Fällung mit Ammoniumsulfat (55proz. Sättigung) und nachfolgender Dialyse vornimmt. Sch.

Modern, Fernando, und G. Ruff, **Physikalisch-chemische Untersuchungen über den proteolytischen Abbau von Antidiphtherie-Serum.** (Biochem. Z. **299**, 377, 1938.)

Das zu den hier beschriebenen Versuchen benutzte Pepsin wird einer gründlichen Vorreinigung unterzogen. Hierzu wird es in 1proz. Lösung bei p_H 5—5,5 an 2,15proz. $Ca_3(PO_4)_2$-Gel (hergestellt nach L. Utkin, Biochem. Z. **267**, 64, 1933) adsorbiert, wobei die p_H-Einstellung mit HCl und NH_4OH vorgenommen wird. Die Adsorption ist bei Verwendung des dreifachen Volumens an $Ca_3(PO_4)_2$-Gel vollständig.

Zur Elution wird das Adsorbat zweimal mit 1proz. Oxalsäure behandelt und der Abguß mit der vierfachen Menge Alkohol—Äther-Gemisch ausgefällt. Auf diese Weise wird der Reinigungsgrad des Pepsins auf das Zehnfache erhöht.

Das für die Verdauungsversuche benutzte Diphtherieserum wird mit H_2O auf das doppelte Volumen gebracht, mit 1 n H_2SO_4 angesäuert und nach Zusatz von 0,2 Proz. des gereinigten Pepsins auf p_H 4,4 eingestellt. Nach 24stündiger Proteolyse bei 48° wird das Pepsin durch Adsorption an $Ca_3(PO_4)_2$ entfernt, das als $2^1/_2$proz. Gel in einer Menge, die dem halben Flüssigkeitsvolumen entspricht, zugefügt wird. Der Verlust an Antitoxin während der Proteolyse beträgt 20 Proz. Zur weiteren Reinigung wird das angedaute Serum der Ultrafiltration unterworfen, wobei die Methode von Quiggley (kollodium-imprägnierte Filterkerzen, Marke „Allundum RA 360", vgl. Amer. J. publ. Health **20**, 218, 1934) angewendet wird. Auf diese Weise wird eine Reinigung auf das 1,8fache erzielt. An Stelle der Ultrafiltration kann auch eine Anreicherung des Antitoxins durch Fällung der Globuline mit 22proz. Na_2SO_4 erreicht werden.

Führt man unter denselben Bedingungen die Proteolyse des Serums bei p_H 3,0 durch, so kann man nach der Adsorption mit $Ca_3(PO_4)_2$ und darauf folgender Aussalzung mit 22 Proz. Na_2SO_4 eine hochgereinigte Antitoxinlösung mit 62000 AE pro 1 g Eiweiß erhalten. Bei einer derartigen Aufarbeitung gehen allerdings 80 Proz. des ursprünglich verwendeten Toxins verloren. Es besteht eine enge Beziehung zwischen dem ursprünglichen Antitoxingehalt des Serums und dem durch Reinigung erhaltenen Wert. Bei einem Ausgangs-Antitoxingehalt von 600 AE im ccm kann auf keine Weise ein höherer Wert als 20000 AE pro 1 g Eiweiß erhalten werden. Dagegen läßt sich aus einem 1200fachen Diphtherieserum mit großer Regelmäßigkeit bei verschiedenen Versuchen ein gereinigtes Präparat gewinnen, das einen Antitoxingehalt von 40000 AE pro 1 g Eiweiß aufweist. Wie zu erwarten, nimmt während der Proteolyse der mit der Eu- und Pseudoglobulin fällbare N (Methode von Howe) ab, der der Albuminfraktion zu. Die nachfolgende Adsorption an $Ca_3(PO_4)_2$ führt zu einer Herabsetzung noch vorhandener Euglobuline.

Trypsin ist weder bei p_H 6,5 noch bei 8,0 imstande, Diphtherieserum anzugreifen. Papain proteolysiert bei p_H 4,9 33 Proz. des Euglobulins, läßt aber die Pseudoglobuline unberührt, bei p_H 8,4 ist es unwirksam. Dagegen werden nach einer peptischen Vorverdauung des Serums sowohl Trypsin wie Papain bei p_H 8,4 wirksam, so daß die Möglichkeit besteht, durch eine aufeinander folgende Proteolyse mit Pepsin und Papain bzw. Pepsin und Trypsin gereinigte Antitoxine zu erhalten, die albumosefrei sind. Sch.

Swangard, W. M., **Über den Eiweißgehalt (N×6,25) des Pferdserums und seine Hauptbestandteile unter verschiedenen individuellen Bedingungen.** (Biochem. Z. **301**, 391, 1939.)

Vergleichende Eiweißbestimmungen im Pferdeserum vor und nach operativen Eingriffen mit Berücksichtigung der Polypeptidfraktion im Reststickstoff.

Vergleicht man im Serum chirurgisch erkrankter Pferde den aus dem kjeldahlometrisch ermittelten N durch Multiplikation mit 6,25 errechneten Eiweißgehalt vor und nach der Operation, so beobachtet man je nach der Schwere des Eingriffs ein mehr oder weniger starkes Absinken des Eiweißgehalts nach der Operation. Der entstandene Eiweißverlust betrifft regelmäßig das nach der Methode von Howe (J. biol. Chemistry **49**, 93 und 109) bestimmte Euglobulin, während die Summe der Albumine und Pseudoglobuline relativ vermehrt erscheint. Demzufolge zeigt sich der Albumin/Globulinquotient nach erfolgter Operation in manchen Fällen erhöht, in anderen erniedrigt.

Die Untersuchung des Polypeptid-N-Gehaltes, worunter nach Cristol (Bull. Soc. Chim. biol. **11**, 92, 1929) die Differenz des Rest-N in Trichloressigsäure- und Phosphorwolframsäurefiltraten verstanden wird, ergibt fast in allen Fällen eine Erhöhung der Werte nach der Operation, was dem erhöhten Gewebszerfall an der Operationsstelle zugeschrieben wird.

Die von Bowman (J. Lab. clin. Med. **21**, 1936) angegebene nephelokolorimetrische Eiweißbestimmung mit Hilfe von Salizylsäure-Trübungsmessungen ergibt brauchbare Werte nur für das Gesamteiweiß. Die Abweichungen von den Kjeldahl-Werten betragen etwa 3 Proz. Für Eiweißbestimmungen in den Natriumsulfatfiltraten von Howe ist die Methode jedoch ungeeignet. Sch.

Pfankuch, E., und G. A. Kausche, **Darstellung und Charakterisierung von Aucubamosaik-Virus.** (Biochem. Z. **302**, 77, 1939.)

Das dem Tabakmosaik-Virus (TM-Virus) nahestehende Aucubamosaik-Virus (AM-Virus) wird nach einer früher (Biochem. Z. **299**, 334, 1938) für das erst-

erwähnte Virus beschriebenen Methode aus infizierten Tabakpflanzen dargestellt und für beide Virusarten Ammonsulfattrübungskurven aufgestellt. Beide Kurven fallen nahe zusammen und besitzen bei derselben Ammonsulfatkonzentration von 25 Proz. ein Maximum, das bei höheren Konzentrationen abfällt. Eine völlig abweichende Trübungsphase ergibt sich, wie vergleichsweise festgestellt wird, für das Kartoffel-X-Virus, das erst bei einer Ammonsulfatkonzentration von 37,5 Proz. ein Trübungsmaximum erreicht. Auch der Ausfall der Goldsolreaktion läßt die große Ähnlichkeit zwischen AM-Virus und TM-Virus erkennen. In beiden Fällen treten die Umfärbungen von Rot nach Blau sowie eine Blauviolettflockung bei gleichen Viruskonzentrationen auf, während das X-Virus unter entsprechenden Bedingungen außer der Blauflockung noch eine typische Rotflockung gibt. Ein quantitativ erfaßbarer Unterschied besteht allerdings zwischen AM- und TM-Virus hinsichtlich der Absolutwerte der Trübungsmessungen. Für das AM-Virus wird ein wesentlich höherer spezifischer Trübungswert gefunden als für TM-Virus, was wahrscheinlich auf ein größeres Volumen der aggregierten AM-Virusteilchen zurückzuführen ist. In Übereinstimmung hiermit wurde von Stanley und von Wyckoff für das AM-Virus ein größeres Molekulargewicht ermittelt. Sch.

Eggers, H., und H. Mohr, **Eine Apparatur zur Redoxmessung.** (Biochem. Z. **302**, 211, 1939.)

Es wird eine stabile Glasapparatur beschrieben, die eine leichte Austauschbarkeit und Säuberung der Einzelteile, eine beliebige Umschaltung von N_2- auf H_2-Durchspülung und bei relativ geringer Raumbeanspruchung eine vielseitige Anwendungsmöglichkeit bei Redoxtitrationen gestattet. Die Apparatur eignet sich auch für elektrometrische Titrationen von besonders sauerstoffempfindlichen Redoxsystemen geringer Löslichkeit. Wie am Beispiel des Laktoflavins und des gereinigten Indigokarmins gezeigt wird, ermöglicht die Apparatur sowohl die Titration der oxydierten Phase mit der Leukoform wie umgekehrt. Zur Messung werden Pt- oder vergoldete Pt-Elektroden in die Versuchslösung eingetaucht und mit Hilfe eines KCl-Agar-Zwischenstückes das Potential gegen die Kalomelelektrode ermittelt. An Hand eines Beispiels mit Rosindulin wird gezeigt, daß auch Titrationen mit reduzierenden Lösungen wie Na-hydrosulfit oder mit oxydierenden Lösungen wie Kaliumferrizyanid vorgenommen werden können, wobei auf die Reduktionstitration mit der einen Bürette unmittelbar die Oxydationstitration mit der zweiten Bürette folgen kann. Zur Ermittlung der p_H-Abhängigkeit des Normalpotentials einer reversibel oxydierbaren Substanz werden nach Beseitigung des O_2 aus der Apparatur zur oxydierten Phase im Reaktionsgefäß zunächst die gleiche Menge an reduzierter Phase aus einer Bürette zugefügt und sodann aus der zweiten Bürette eine Pufferlösung, worauf die p_H-Änderungen mit der Glaselektrode gemessen werden können.

Der zur Durchspülung der Apparatur benötigte N_2 wird einer Bombe entnommen und durch intensive Waschung mit Hilfe mehrerer Gaswaschflaschen, die mit Hydrosulfitlösung gefüllt sind, von O_2 befreit. Zur Feststellung der Erschöpfung der Hydrosulfitlösung wird die erste Flasche mit Rosindulin GG gesättigt. Sch.

Mohr, H., **Zur Auswertung von Redoxtitrationen.** (Biochem. Z. **302**, 220, 1939.)

Den bisher gebräuchlichen Auswertungsmethoden von Redoxtitrationen wird ein Verfahren zur Berechnung des wahrscheinlichsten Wertes für das Normalpotential nach der Methode der kleinsten Quadrate gegenübergestellt. Dasselbe ist genauer als das übliche Clark'sche Verfahren bzw. das graphische Auswertungsverfahren von Philipps, Clark und Cohen. Sch.

Rao, A.-Nagaraja, **Über die Durchlässigkeit von Membranen für Kalziumsalze.** (Biochem. Z. **302**, 247, 1939.)

Dialysierversuche mit Kollodium- und Schweinedarmmembranen ergeben, daß wässerige Kalziumsalze verschiedener organischer und anorganischer Säuren verschieden schnell dialysieren. Ein Zusammenhang zwischen der Diffusionsgeschwindigkeit der Kalziumsalze und ihrem Molekulargewicht bestehen nicht, dagegen kann festgestellt werden, daß die organischen Kalziumverbindungen, nämlich Formiat, Azetat, Propionat, Glukonat, Laktat und Glyzerophosphat schneller dialysieren als die anorganischen Kalziumsalze, wie z. B. das Chlorid, Bromid, Jodid und Nitrat.

Zusätze von oberflächenaktiven Substanzen wie Lezithin, Äthyl- und Amylalkohol ergeben in mittlerer Konzentration eine Diffusionssteigerung sowohl von Kalziumchlorid wie auch von Kalziumazetat. Die für eine maximale Wirkung erforderliche mittlere Konzentration der oberflächenaktiven Substanzen ist um so geringer, je höher die Kapillaraktivität ist. Von besonderer Wirksamkeit erweist sich in dieser Hinsicht auch der Pfefferminztee, was verständlich macht, daß manche Medikamente mitunter besser wirken, wenn sie mit natürlichen Extrakten gemischt, statt allein genommen werden. Sch.

Wartenberg, Hans, **Studien über Redoxpotentiale der Gewebebreiaufschlämmungen und der Gewebepreßsäfte von Pflanzenteilen.** (Biochem. Z. **302**, 262, 1939.)

Die in Preßsäften und im Gewebebrei von Pflanzen kurz nach der Herstellung mit Hilfe von Indikatoren oder indifferenten Metallelektroden meßbaren Potentiale sagen nichts aus über das intrazelluläre Energieniveau der Pflanze. Durch die Zubereitung der Pflanzenbreie können durch Aufnahme des Luftsauerstoffs und die damit verknüpfte Oxydation gewisser Ausgangsstoffe reversible Redoxsysteme entstehen, die das Anfangspotential stark beschweren und sich deshalb potentialerhöhend auswirken. Ein aus Kartoffelknollen bereitetes Gewebebrei-Platinhalbelement ist infolge starker Beschwerung kurz nach dem Anrichten nicht polarisierbar. Da aber die Zellaufschlüsse unter der Einwirkung des Luftsauerstoffs entstandene Oxydationskräfte durch Melaninbildung alsbald zu inaktivieren trachten, macht sich anschließend eine Drift des Redoxpotentials in ein Gebiet negativerer Werte bemerkbar. Die anfängliche Beschwerung verschwindet immer mehr und das Potential driftet einem charakteristischen Endwert zu, dessen Lage in vielen Fällen durch eine mehrstündige Potentialkonstanz angezeigt wird. Die angestellten Versuche zeigen, daß Ernährungseinflüsse, Sortencharakter, Lagerbedingungen, Virusbefall wie überhaupt der Gesundheitszustand der Kartoffelknollen das Potentialniveau beeinflussen. Es werden bei einem Durchschnitts-p_H von 6,0 Potentialschwankungen von Eh + 130 mV bis Eh ± 0 mV festgestellt, wobei viruskranke Knollen im allgemeinen negativere Redoxpotentiale ergeben als gesunde Knollen derselben Sorte. Mit der Drift in das Bereich negativerer Werte wird das Potential des Gewebebreihalbelements empfindlicher gegen

Polarisationsströme. Man kann durch letztere beliebige positivere oder negativere Potentialwerte erhalten. Nach einiger Zeit erfolgt jedoch stets wieder Einstellung auf ein charakteristisches Potential.

Einen starken Einfluß auf die Steuerung des jetzt nur noch schwach beschwerten Energieniveaus üben Neutralsalze aus, deren Anionen mit Ferriionen stark dissoziierende Verbindungen eingehen. Auf Zusatz derartiger Salze beobachtet man eine Erhöhung des Redoxpotentials eines Gewebebreiaufschlusses. In diesem befinden sich jedoch eine ganze Reihe organischer Säureanionen, die nur schwach dissoziierte Ferriverbindungen bilden. Wahrscheinlich besteht eine gegenläufige Beziehung zwischen dem Redoxpotential eines reinen Gewebebreies bzw. -preßsaftes und seinem Vermögen, Ferriionen zu binden. Je größer die Konzentration anwesender Komplexbildner für Ferriionen ist, desto stärker ist die Neigung zu negativen Potentialen. Das Verhältnis der aktiven Ferri- und Ferroionen „steuert das physiologische Redoxpotential". Da beim Austausch von Kationen durch Anionen stark dissoziierende Ferriverbindungen entstehen können, ist die Höhe des Potentials von der jeweiligen Azidität nicht eindeutig abhängig, sondern von der Art des Säureanions. Der Potentialsprung der Aziditätsabhängigkeit kann um das Vielfache größer sein als die Abhängigkeit wasserstoffisomerer Systeme von der Zahl der Wasserstoffionen. Sch.

VII. Technische Kolloidforschung.

a) Filtrieren, Entstauben usw.

Scharrer, L., **Kondensation von übersättigten Dämpfen an Ionen.** (Ann. Physik [5] **35**, 619, 1939.)

Ebenso wie H_2O wird auch C_6H_5Cl bevorzugt von negativen Ionen kondensiert. Eine Beziehung zum Dipolmoment war noch nicht erkennbar. R. E. Lg.

King, A., N. Samssonow und M. Heros, **Angenommene Beziehungen zwischen dem Teeren der Straßen und der Zunahme des primären Lungenkrebses.** (Bull. Acad. Méd. **121**, 784, 1939.)

Das im Teer enthaltene Benzpyren wird vom Gestein stark adsorbiert. Mit dem Straßenstaub kann es in die Lungen gelangen. R. E. Lg.

Policard, A., **Über den Elementar-Mechanismus der Pneumoconiose-Mineralien. Wirkung von Permutit auf das Lungengewebe.** (Bull. Histologie appl. **16**, 18, 1939.)

Einatmung von Permutitstaub von etwa 1 μ durch Mäuse. Mikrotomschnittveraschung der Lungen. Es wird vermutet, daß die eigenartigen Veränderungen des Gewebes zusammenhängen mit der Basenaustauschwirkung des Permutits. R. E. Lg.

Anonym, **Über neue Untersuchungen zur Staublungen-Frage.** (Sprechsaal Keramik, Glas, Email **73**, 4, 1940.)

Um nicht durch Glühen, HNO_3 oder H_2O eine chemische Veränderung der Mineralien der Staublunge herbeizuführen, unterwirft J. H. Hellmers (1939) das Gewebe einer Verdauung durch Pepsin, dann Trypsin. Er findet nur sehr wenig Quarz, aber viele kolloide SiO_2.

H. V. A. Briscoe (Nature [London] **139**, 753, 1937) fand eine sehr starke Hydratisation eines Staubes, der durch Feuchtbohrung und Sprengung eines Sandsteins entstanden war. Dadurch wird Alkali freigemacht, das lösend auf die SiO_2 wirkt. Kleine Mengen $Ca(OH)_2$ setzen die Löslichkeit des Quarzes und Asbeststaubes auf $^1/_{100}$ herab. Staub aus frisch gebrochener Oberfläche ist gefährlicher als Staub von gealterter Oberfläche. Altern des Staubes vermindert seine Gefährlichkeit. R. E. Lg.

b) Metallurgie.

Bardenheuer, P., und R. Bleckmann, **Zur Frage der Primärkristallisation des Stahles: Unterkühlbarkeit und Keimbildung im flüssigen Zustand.** (Mitt. Kaiser-Wilh.-Inst. Eisenforschg. Düsseldorf **21**, 201, 1939.)

C-arme Stahlschmelzen ließen sich bei langsamer Abkühlung um 250° C abkühlen, ehe spontane Kristallisation eintritt. Verunreinigungen durch Al, Be, Ti, V, Zr usw. verhindern die Unterkühlung, weil sie Fremdkeime schaffen. Manche andere Verunreinigungen haben diese Wirkung nicht. R. E. Lg.

Rhines, F. N., und C. Wells, **Die Wirkung der Feinstruktur auf die Diffusion in festen Metallen.** (Trans. Amer. Soc. Metals **27**, 625, 1939.)

Die Diffusion von C durch die γ-Fe-Körner erfolgt ebenso rasch wie die längs der Korngrenzen des γ-Fe. R. E. Lg.

c) Ton, Zement, Glas, Kohle, anorganische Farbstoffe.

Mc Mahan, E. L., R. I. Wray und J. D. Edwards-New Kensington (Penna.), **Die „Blättchenlagerung" („leafing") von Aluminiumpigmenten.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 729, 1939.)

Bei einer guten Aluminiumfarbe sollen sich die Blättchen zu einer zusammenhängenden flachen Schicht auf der Oberfläche zusammenlagern, unter der sich weitere homologe Blattschichten befinden. Die Anordnung ähnelt einem aufgesetzten Haufen loser Blätter. Diese gewünschte „Blättchenlagerung" wird als "leafing" bezeichnet. Die Aluminium Research Laboratories haben einen einfachen Test zur Bewertung angegeben: die zu untersuchenden Pigmente werden in einer bestimmten Kumaronharz-Petroleumlösung verrührt, diese wird in ein Reagenzglas gekippt, und es wird ein Stahlspatel eingetaucht und gleich hochgezogen und 3 Min. abtropfen und trocknen gelassen. Dann mißt man die prozentuale Länge, auf welcher eine völlige Blättchenlagerung zu sehen ist. Die einzelnen Faktoren, die diesen Test beeinflussen, werden mitgeteilt. Pr.

Broughton, G.-Cambridge, Mass., **Kalziumsulfat-Massen („plasters").** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 1002, 1939.)

Es gibt vier Formen, in denen diese Massen vorkommen: $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$, $CaSO_4 \cdot 0{,}5\,H_2O$, löslicher und unlöslicher Anhydrit. Der lösliche Anhydrit geht erst bei 300—400° in die stabile anhydritische Form über. Unlöslicher Anhydrit bindet im allgemeinen nicht mit Wasser. Wird er sehr fein vermahlen oder wird freies Kalkhydrat zugesetzt, so befördert die thermische Zersetzung die Bindung. Eine maximale Zugfestigkeit erhält man bei etwa 600°. Pr.

d) Photographie.

James, T. H., **Die Reduktion von Silberionen durch Hydrochinon.** (J. Amer. chem. Soc. **61**, 648, 1939.)

Der Reaktionsverlauf wird in leicht saurer Lösung und bei Gegenwart von Gummiarabikum als Schutzkolloid untersucht. Außer Ag, Ag_2S und Au

wirkt auch Pd beschleunigend. Die Gestalt des Katalysators hat einen wesentlichen Einfluß. Der Vorgang wird dadurch eingeleitet, daß Ag-Ionen an den Katalysator adsorbiert werden. Bei p_H 5,74 ist der Temperaturkoeffizient etwa 2,1. R. E. Lg.

James, T. H., **Die Reduktion von Silberionen durch Hydroxylamin.** (J. Amer. chem. Soc. **61**, 2379, 1939.)

Zu Anfang wird diese Reaktion stärker durch kolloides Ag als durch kolloides Au katalysiert. Letzteres umhüllt sich allmählich mit Ag und wirkt dann ebenso stark wie Ag. Das Ion NH_2O^- scheint der aktive Teil des Reduktionsmittels zu sein. Das NH_2OH ist mittels der NH_2-Gruppe an das Ag adsorbiert. R. E. Lg.

Lüppo-Cramer, **Zur Adsorptionstheorie der Entwicklung.** (Photogr. Korresp. **75**, 97, 1939.)

Man sollte die Annahme hinzunehmen, daß der adsorbierte Fremdstoff, z. B. das Entwickleroxydationsprodukt, eine Lockerung des Belichtungskeims vom AgBr herbeiführt. Geht letztere zu weit, so kommt es (wie beim Luftschleier des Hydrochinonentwicklers) zur Verschleierung. R. E. Lg.

Scheibe, G., A. Schöntag, J. Kopske und K. Henle, **Eigenschaften reversibler Farbstoffpolymerisate und ihre Bedeutung für die Polymerisierung der photographischen Platte.** (Z. wiss. Photogr., Photophysik, Photochem. **38**, 1, 1939.)

Bei kurzer Behandlung mit verdünnter wässeriger Lösung von Pseudoisozyanin bildet sich auf dem AgBr-Korn eine Lage von Einzelmolekülen des Farbstoffs. Bei längerer Behandlung oder bei der Verwendung konzentrierterer Lösungen polymerisiert der Farbstoff auf dem AgBr. Das Absorptionsspektrum und damit auch der Sensibilisierungsbereich der beiden Farbstofformen sind verschieden. Aus alkoholischer Lösung erhält man nur die erstere Form. R. E. Lg.

Staude, H., **Beitrag zur Kenntnis des Entwicklungsvorgangs. Die Rolle der Oxydationsprodukte.** (Z. wiss. Photogr., Photophysik, Photochem. **38**, 65 und 137, 1939.)

Auch bei einem AgBr-Sol, das frei von Bindemittel ist, wird die Entwicklung bei Gegenwart von Entwickleroxydationsprodukten sehr begünstigt. R. E. Lg.

Tóth, G., **Über die gerbstoffällende Wirkung von partiell abgebauten Leim- und Gelatinelösungen.** (Collegium **1939**, 439.)

Daß die Viskosität und der durch Formoltitration erfaßbare Eiweißabbau nicht gleichsinnig gehen, hatte Gerngross (1930) gezeigt. Bei Abbau der Gelatinelösung durch Säuren oder Erwärmen tritt anfangs eine Verminderung der Mizellengröße ein. Dann kommt echte Hydrolyse hinzu.

Bei der partiellen Hydrolyse von makromolekularen, fadenförmigen Verbindungen mit gleichen Bausteinen und gleicher Verknüpfungsart entstehen Zwischenprodukte, deren Eigenschaften (z. B. bei der Zellulose) sich stetig verschieben. Hier ist Staudinger's Viskositätsbestimmung verläßlich. Bei Gelatinelösungen gelten dagegen diese Voraussetzungen nicht. Hier werden beim Abbau gewisse Eigenschaften schon stark, andere noch kaum beeinflußt.

Um hier Klärung zu schaffen, wird untersucht, wie weit eine Leimlösung abgebaut sein muß, daß ein größerer Anteil nicht mehr durch Tannin gefällt wird. Als Beispiele aus einer größeren Tabelle seien genannt:

	Relative Viskosität	Nicht-fällbarer N
2 Proz. Essigsäure. Anfangs .	1,83	2,3 Proz.
Dasselbe nach 3 Stdn. Kochen	1,15	4,1 Proz.
4 Proz. HCl. Anfangs	1,42	4,1 Proz.
Dasselbe nach 3 Stdn. Kochen	1,03	79,8 Proz.

R. E. Lg.

f) Gerberei.

Highberger, J. H., und H. J. Kersten, **Ähnlichkeit der Röntgendiagramme der gegerbten und der mechanisch verformten Kollagenfasern.** (Nature [London] **143**, 1067, 1939.)

Die Ähnlichkeit besteht nach Behandlung mit natürlichen vegetabilischen Gerbstoffen und basischen Chromlösungen, dagegen nur andeutungsweise nach Behandlung mit den kleinermolekularen synthetischen Tanninen oder Formaldehyd. Die großen Moleküle scheinen sich in das Proteingerüst einzulagern. R. E. Lg.

g) Kautschukchemie.

Tuley, W. F.-Naugatuck (Conn.), **Das „Frosten" von vulkanisiertem Kautschuk.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 714, 1939.)

Das „Frosten", das fleckige Mattwerden vulkanisierter Kautschukoberflächen, tritt bei allen Kautschukarten in warmer feuchter Luft in Erscheinung, besonders an in der Luft vulkanisierten Gegenständen, und beruht auf Ozonwirkung. Es läßt sich vermeiden durch Lacküberzug, durch nachträgliche Behandlung mit Cl_2, Br_2 oder S_2Cl_2, oder durch Zusatz von hochschmelzenden Erdwachsen oder von *p, p'*-Diaminodiphenylmethan zur Kautschukmischung. Pr.

Starkweather, H. W., und M. A. Youker-Wilmington, Del., **Plastifikation von Neoprene Typ G.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 934, 1939.)

Neoprene Typ G wird hergestellt durch Polymerisation von Chloroprene in Emulsionsform. Eine Plastifizierung ist in jedem gewünschten Grade durch Mahlen unter Wasser oder durch geeigneten Chemikalienzusatz erzielbar. Einige gebräuchliche Plastifizierungsmittel wirken schädlich, Di-o-toluylguanidin wird als das geeignetste empfohlen. Zur Erzeugung eines besonders plastischen Materials nach beiden erwähnten Verfahren ist der Untertyp Neoprene GCX zu bevorzugen, für viele Zwecke genügt bei der Plastifizierung auf chemischem Wege der Untertyp GCR. Pr.

Torrence, M. F., und D. F. Frazer-Wilmington, Del., **Einfluß von Modifikationsagenzien auf vulkanisierte Neoprene-Mischungen.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 939, 1939.)

Unter Modifikationsagenzien („modifying agents") fassen Verff. alle diejenigen Stoffgruppen zusammen, die bei der Vulkanisation echten Kautschuks als Aktivatoren, Beschleuniger oder Vulkanisationsagenzien bezeichnet werden. Ihr Einfluß auf den Modul, die Zerreißfestigkeit, die Zugfestigkeit, die Hysteresis und die Vulkanisationsgeschwindigkeit werden an einer Neoprene-Mischung erörtert, die für Autoreifen in Frage kommt. Pr.

Fisher, H. L.-Stamford, Conn., **Nomenklatur der synthetischen Kautschuke.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 941, 1939.)

Nach einer Besprechung der Geschichte aller derjenigen kautschukähnlichen synthetischen Substanzen, die man heute als „synthetische Kautschuke" be-

zeichnet, einschl. Chloroprene, wird folgende allgemeine Nomenklatur vorgeschlagen:

Elastomere als zusammenfassende Gruppenbezeichnung;
Elastoprene für die Di-en-polymerisate, d. h.:
Russischer Natrium-Butadienkautschuk,
Buna,
Piperylenkautschuk,
Isoprenkautschuk, und zwar:
Polypren = natürlicher Kautschuk,
Natrium-Isoprenkautschuk,
Hitze-polymerisierter Isoprenkautschuk,
Dimethylbutadienkautschuk,
Haloprene, und zwar:
Polychloroprene = Neoprene,
Polybromoprene;
Elastolene für die mit Katalysator polymerisierten Butylene usw., wie z. B. Vistanex, Oppanol B;
Elastothiomere für die Polyalkylensulfide wie Thiokol, Perduren;
Elastoplastische Stoffe für kautschukähnliche Polymere der folgenden Gruppen:
Akrylsäure- und Methakrylsäureester wie Acranal, Plexigum,
Gemischte Glyptale,
Plastifizierte Polyvinylchloride wie Koroseal, Igelit = Mipolam,
Polyvinylazetat oberhalb 40°,
Polystyrol oberhalb 65° im teilweise angelösten Zustand,
Polyxylol AXF,
Polyphosphornitrilchlorid $(PNCl_2)_x$, ein anorganischer kautschukartiger Stoff;
Plastomere, und zwar:

1. Echt thermoplastische Stoffe, wie z. B. Schellack, Polystyrol, Polyvinylazetat, Zelluloid, Zelluloseazetat;
2. In der Hitze fest werdende plastische Stoffe wie z. B. Bakelit, Glyptal, Formaldehyd-Harnstoff-Polymere, Akrylsäureharze.

Eine ausführliche Tabelle gibt Aufklärungen über die Konstitution der verschiedenen einzelnen Körper. Pr.

Yerzley, F. L.-Wilmington, Del., **Das Haften von Neoprene an Metall.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 950, 1939.)

Zur besseren Kontrolle von Druck und Fließbarkeit bei Vulkanisationen von Testproben wird das Verfahren nach A. S. T. M. D 429—36 T abgeändert. Ist das Vulkanisat nur etwa 3 mm dick, so entwickelt sich ein Erweichungspunkt in der Kurve Belastung gegen Verlängerung, ehe die endgültige Belastungsgrenze erreicht wird. Das Haften von Neoprene Typ E an Messing wird zur Auswertung des Tests nutzbar gemacht. Besondere Chlorkautschuk-Klebstoffe werden beschrieben für die Verbindung mit verschiedenen Metallen. Die beste erzielbare Haftverbindung entspricht derjenigen von Neoprene auf Messing. Pr.

Catton, N. L., und D. F. Fraser-Wilmington, Del., **Einfluß von Pigmentzusätzen auf Neoprene-Mischungen vom Typ G.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 956, 1939.)

Das Quellen der Vulkanisate aus Neoprene in einem Lösungsmittel wird nicht bedingt von dem Modul des Vulkanisats, sondern von der Konzentration desselben mit Bezug auf die zur Mischung erforderlichen Pigmentzusätze. Der Vulkanisationsgrad hat einen gewissen Einfluß. Die Arbeit gibt Einzeldaten über die Beeinflussung der wichtigsten technischen Konstanten durch verschiedene handelsübliche Pigmente. Pr.

Starkweather, H. W., und F. C. Wagner-Wilmington, Del., **Neoprene-Kitte.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 961, 1939.)

Kitte bis zu 30 Proz. Feststoffgehalt aus Neoprene in Benzol werden untersucht. Am stabilsten sind Kitte auf der Basis Neoprene Typ E, aber auch solche des Typs G bis zu 17 Proz. Gehalt sind nach 5monatlicher Lagerung bei Zimmertemperatur noch brauchbar. Für praktische Zwecke lassen sich die 15proz. Kitte allgemein verwenden. Die Neoprene G-Kitte mit Diphenylguanidin-Zusatz sind etwas weniger haltbar, aber weisen dafür eine geringere Zähigkeit auf. Die Zähigkeit hängt im übrigen von derjenigen des Neoprenes ab. Pr.

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

Esme, A., **Das Talkum-Mineral.** (Papeterie **60**, 1158, 1938.)

Während die meisten Füllstoffe (wie Kaolin, $BaSO_4$ und $CaSO_4$) das Leimungsvermögen des Papiers herabsetzen, hat Talkum diese störende Eigenschaft nicht. Das starke Adsorptionsvermögen für Farbstoffe hat Talkum in der Papierfärberei wertvoll gemacht. Ebenso adsorbiert er Harz (und Öle), was zur Inaktivierung des Harzes im Stoffbrei beim Kollern ausgenutzt werden kann. Gegenüber dem Kaolin hat Talkum den Nachteil, daß er das Papier zu stark gleitend macht. R. E. Lg.

Barcroft, H., **Fortschritte in der Papierherstellung und -färberei.** (J. Soc. Dyers Colourists **55**, 11, 1939.)

Sowohl saure wie basische direkte Farbstoffe haften beim Zusatz zum Holländer wenig an der reinen Zellulosefaser, viel besser aber an der inkrustenreicheren. An der ungebleichten Sulfitfaser ist das Haften stärker als an ungebleichter Natron- oder Sulfatfaser. Harzleimung und Alaun haben nur wenig Einfluß darauf. Das Haften der Pigmentfarbstoffe wird stark vom Mahlgrad der Faser beeinflußt. Kolloide organische Pigmente haften erst nach der Zugabe des Alauns. R. E. Lg.

Seiberlich, J., und Y. T. Chao, **Bestimmung der Aufsteigegeschwindigkeit von Natriumhydroxydlösungen in Zellstoff.** (Paper Trade J. **109**, 18, 1939.)

Die handelsüblich zu Pappen geformten Zellstoffe wurden mit dem unteren Ende in NaOH-Lösungen verschiedener Konzentration eingehängt und die Schnelligkeit des kapillaren Aufstiegs bestimmt. Dieser kann bei längsgeschnittenen Streifen fast doppelt so rasch erfolgen wie bei quergeschnittenen. [Wahrscheinlich hat eine geringe Schüttelung auf dem Sieb die Parallelrichtung der Fasern befördert. Die Wiedergabe der Zahlen für verschiedene Zellstoffe wird in diesem Referat vermieden, da zugegeben wird, daß die Dichte von ausschlaggebender Bedeutung ist. Diese wird aber sehr schwanken. Ref.] R. E. Lg.

—y—, **Schrumpfkapseln.** (Chemiker-Ztg. **63**, 301, 1939.)

Beschreibung der Herstellung der Schrumpfkapseln aus Zelluloid, desesterifiziertem Zelluloid bzw. Zelluloseestern, Azetylzellulose u. dgl., Gelatine und Viskose. Die letzten sind heute weitaus die wichtig-

sten. Eine eingehende Beschreibung basiert auf dem Buch von G. Bonwitt, Das Zelluloid und seine Ersatzstoffe (Berlin 1933). Pr.

Pomilio, U.-Geduld (Transvaal), **Chlorgasbehandlung bei der Zellstoffherstellung.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 657, 1939.)

Beschreibung des Pomilio-Verfahrens: Der ganz kontinuierliche Arbeitsgang besteht aus den Stufen: kurzes Einweichen in verdünnter NaOH bei mäßiger Temperatur, Behandlung mit feuchtem Cl_2-Gas in der Kälte, Einwirkung einer schwachen Lauge auf die chlorierte Masse zwischen zwei Waschungen mit Wasser, sehr sanftes Bleichen mit NaOCl. Die drei ersten Stufen erfordern 3—4 Stunden. Gras, Stroh und alle land- und forstwirtschaftlichen Abfälle lassen sich zu Zellstoffen beliebiger, bis zu feinster Qualität aufarbeiten. Das Verfahren ist in vielen Ländern mit bestem Erfolg eingeführt worden. Italien macht sich hierdurch vom Zellstoffimport frei. Pr.

Weber, H. C. P.-Pittsburgh, **Der Einfluß verschiedener Isolierstoffe auf Zellulose.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 804, 1939.)

Für die elektrische Isolierung ist es wichtig, daß Zellulose allein im Luftstrom bis 150° keiner raschen Qualitätsminderung unterliegt. Kleine Mengen selbst schwacher organischer Säuren im Lack, den man aufbringt, wirken aber schon ungünstig auf die Zellulose ein und überschatten den Einfluß der Oxydation. Die Säuren können sich u. U. erst durch oxydative Einflüsse bilden. Eine spezifische Reaktion zwischen der Zellulose und den Überzugs- oder Imprägnierungsmitteln kann u. U. auftreten. Die Versuche wurden nicht mit reiner Zellulose ausgeführt, sondern mit dünnem Eschenholz. Pr.

Kohman, G. T.-New York, **Zellulose als Isoliermaterial.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 807, 1939.)

Ausführliche Angaben über die Verwendung von Papier oder Textilien als Dielektrika bei Gleich- und Wechselstrom. An besonderen Isolierungen technischer Art werden besprochen: Papierkondensatoren, Hochspannungs-Kraftstrom-Kabel, Telefonkabel, Textilien und verstärkte oder Mehrschichten-Isolatoren. Die noch ungelösten Probleme auf diesen Gebieten werden herausgestellt. Pr.

Stamm, A. J., und R. M. Seborg-Madison (Wisc.), **Mit Kunstharz behandeltes Sperrholz.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 897, 1939.)

In einer früheren Abhandlung (ebenda **28**, 1164, 1936) wurde ein Verfahren mitgeteilt, um durch Behandeln von Holz mit solchen Stoffen, die synthetische Harze bilden, das Schwinden und Quellen herabzusetzen. Jetzt wird dieses Verfahren auf Furnierholzplatten zur Sperrholzerzeugung angewandt. Die verschiedenen handelsüblichen Leime sind dabei zur Sperrholzherstellung zu gebrauchen. Ungefirnistes Sperrholz mit Kunstharzfüllung verwittert bei Freiluftversuchen viel weniger als Holz ohne Kunstharz. Der Feuchtigkeitsdurchtritt durch das Holz wird weitgehend gehemmt. Löst man wasserlösliche Farbstoffe in der Lösung auf, mit der man das Holz behandelt, so erhält man durch die Fixierung bei der Polymerisation ein Holz, das einem echt und dauernd gefärbten Sperrholz ähnelt. Die Wärmeleitfähigkeit ist ein wenig erhöht, aber die Festigkeit gegen Säureangriff und gegen Fäulnis ist verhältnismäßig weitgehend gesteigert. Pr.

k) Seifen, Öle, Harze, Schmiermittel, Reinigungsmittel, Anstrichfarben usw.

Fein, M. L., A. Eisner, H. M. Cooper und C. H. Fisher-Pittsburgh, **Kennzeichnung der Löslichkeit von Teer und Pech aus der Kohlehydrierung. Bestimmung des Unlöslichen.** (Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **11**, 432, 1939.)

Um die langwierige Soxhlet-Extraktion zu umgehen, wird die Zentrifugenmethode angewandt. Als Extraktionsmittel ist eine Lösung von 7 Proz. p-Kresol in Tetralin mit nachherigem Benzolzusatz besonders geeignet. 10 g Material wird in 250 ccm fassenden Zentrifugengläsern mit der Kresol-Tetralin-Mischung versetzt, gerührt und 20 Min. bei 2400 T./Min. zentrifugiert. Nach Abgießen der überstehenden Flüssigkeit wird Benzol zugesetzt, wieder gerührt und zentrifugiert. Dann wird 2—3 Stunden bei 110° getrocknet. Praktisch alle lösliche Substanz wird so beseitigt. Die unlösliche Substanz besteht zu 90—94 Proz. aus C, der Rest ist H, O und S; N fehlt. — Bei der kontinuierlichen Hydrierung, wobei die schweren Anteile immer in den Prozeß zurückkehren, wird der ganze Teer praktisch in lösliche, flüssige oder gasförmige Produkte überführt. Pr.

Hodgins, T. S., und A. G. Hovey-Detroit (Mich.), **Filmbildende Harnstoff-Formaldehyd-Mischungen. Struktur der wasserlöslichen Harze und Stabilität der Kondensationsprodukte von Harnstoff-Formaldehyd-Äthylenglykol.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 673, 1939.)

Die Stabilität der wässerigen Lösungen wird durch Zusatz von Äthylenglykol erhöht. Im ursprünglichen Stadium sind diese Harze wasserlöslich. Durch Wärme werden sie irreversibel in den Gelzustand überführt; allerdings nur nach Bildung von Dimethylol-Harnstoff, nicht also aus reinem Monomethylol-Harnstoff, der allein zugegen ist, wenn das Verhältnis 1 mol Harnstoff:1 mol Formaldehyd im Ausgangsprodukt nicht überschritten ist. Querverbindungen (Kondensation) und Gelbildung treten besonders stark auf, wenn obiges Verhältnis $\gtrsim 1:2$ ist. Pr.

Murty, N. N., W. H. Gardner und B. Gross, **Samenlack (?, „seed-lac"). Faktoren, welche die Bleichfähigkeit beeinflussen.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 678, 1939.)

Die Lacksorten, deren N-haltige Bestandteile in Soda löslich sind, lassen sich mit der geringsten Hypochloritmenge bleichen. Die ursprüngliche Farbe ist von geringem Belang, der Gehalt von in Alkohol oder Azeton löslicher Substanz ebensowenig. Werden die Lacke als "seed-lac" und nicht als "stick-lac" gelagert, so ist auch keine Störung durch Alterungserscheinungen zu befürchten, welche im Falle von Stocklack die Proteine und Farbstoffe schwerer wasserlöslich und daher weniger gut bleichbar machen. Pr.

Sarin, J. L., und M. L. Beri-Lahore (Indien), **Saponinextraktion aus der Seifennuß.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 712, 1939.)

Aus dem Perikarp der Seifennuß *(Sapindus mukorossi)* ließen sich 30,6 Proz. Saponin gewinnen, mehr als aus irgendeiner anderen bekannten Pflanze. Die Extraktion gelingt mit Äthylazetat. Das Saponin ist wasserlöslich; man kann es reinigen durch Überführung in das Ba-Salz und Ausfällung von $Ba^{\cdot\cdot}$ mit CO_2. Pr.

Young, G. H., G. W. Gerhardt, W. K. Schneider und G. W. Seagren, **Kontinuität des Films bei Überzügen aus synthetischen Harzen. Einfluß der Zusammensetzung und der Kettenlänge auf die Minimalgewichte der Überzüge bei Methakrylatpolymeren.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 719, 1939.)

Es werden Filme verglichen aus Methyl-, n-Propyl- und n-Butylmethakrylat. Das Gewicht von grade noch vollständig kontinuierlichen Filmüberzügen ist direkt proportional der effektiven Polarität und umgekehrt proportional der Kettenlänge. Dieses Verhalten stimmt mit älteren Befunden an Kopolymeren aus Vinylazetat und -chlorid überein. Pr.

Schatzel, R. A., und G. W. Cassell-Rome, N. Y., **Synthetische elastische Polymere in der Kabelindustrie.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 945, 1939.)

Ob sich die synthetischen Stoffe an Stelle des Kautschuks durchsetzen werden, wird davon abhängen, ob der Mehrpreis durch größere Dauerhaftigkeit oder besondere Vorzüge gerechtfertigt erscheint. Die bisherigen Ersatzstoffe haben alle gewisse Nachteile. Einige werden sich vielleicht durch bessere Plastifizierung verbessern lassen. Folgende Gruppen werden behandelt: Polysulfidkautschuk, Butadienkautschuk, Chloroprene, Polyvinylderivate, Polyisoolefin, Polystyrol, Zelluloseester und -äther. Pr.

Patnode, W., E. J. Flynn und J. A. Wehrenectady, N. Y., **Synthetische Stoffe als Drahtisolierungen. Die Verwendung von Harzen des Polivinyl-Azetaltyps für Magnetwindungsdrähte.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 1063, 1939.)

Bisher wurden für diesen Zweck meist sog. emaillierte Drähte verwendet, die mit trocknenden Öllacken isoliert werden. Die „Formex"-Drähte sind dagegen mit Polivinylazetal überzogen; das Behandlungsverfahren mit schwimmender Düse wird eingehend beschrieben, ebenso die Prüfungen der Drähte im Laboratorium und Betrieb. Die Formexdrähte sind 4—10mal widerstandsfähiger als die bisher gebräuchlichen. Pr.

Thomas, C. L., G. Egloff und J. C. Morrell-Riverside, Ill., **Der katalytische Einfluß von Metallen auf Paraffinkohlenwasserstoffe.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 1090, 1939.)

Aus den bisherigen Veröffentlichungen ist kein Metall bekannt, daß die Lösung der C—C-Bindung katalytisch beeinflußt. Es scheint, daß Cu und Pd die Dehydrogenisation erleichtern. Fe, Co und Ni sind starke Katalysatoren für die Aufspaltung der Paraffine in C und H_2. Die katalytische Wirksamkeit gewisser Legierungen wird behandelt. Daß bei technischen Anlagen keine nennenswerten katalytischen Effekte beobachtet werden, wird darauf zurückgeführt, daß entweder eine Vergiftung durch S oder ein Oberflächenschutz des Metalls durch Bildung von Fe_3O_4 auftreten. Pr.

Inman, G. O.-Rock Island, Ill., **Antioxydantien für Rizinusöl.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 1103, 1939.)

Rizinusöl dient als Schmiermittel für gewisse Heereszwecke. Seine Oxydation soll verhindert werden. Die Prüfung verschiedener typischer Antioxydantien in Konzentrationen von 0,1 Proz. unter Sauerstoffeinleiten bei 125° wird vorgenommen; das Gas wird durch einen Glasfilter verteilt. Manche der untersuchten Stoffe wirken oxydationsfördernd. Bei zwei phenolischen OH-Gruppen tritt dies besonders in m-Stellung auf, während die o- und p-Stoffe oxydationshemmend wirken. Hydrochinon und Pyrogallol scheinen besonders günstig zu wirken, danach kommen Brenzkatechin und Phenyl-α-Naphthylamin. Pr.

Tropsch, H., C. L. Thomas, J. C. Morrell und G. Egloff-Riverside, Ill., **Chemische Reaktionen von Krack-Rückständen.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 1112, 1939.)

Neben Koks und Asphalt bilden Öle und Wachse die Hauptbestandteile der Krack-Rückstände. Das Öl besitzt meist eine hohe Dichte im Verhältnis zu seiner Zähigkeit und einen kleinen Viskositätsindex, was auf die naphthenische oder teilweise aromatische Konstitution schließen läßt. Das Wachs wechselt zwischen einem weichen Petrolatum und einem harten weißen Produkt mit Schmelzpunkt bei 70°. Es ist möglich, nach Entfernung der Asphaltene den Rückstand zu chlorieren und anschließend noch mit Benzol und $AlCl_3$ zur Reaktion zu bringen. Die chlorierten Produkte haben erhöhte Viskosität und Viskositätsindex bei erniedrigtem Fließpunkt (?, „pour point"). Auch die Nitrierung der Rückstände mit H_2SO_4 + HNO_3 ist möglich und führt zu azetonlöslichen Nitroverbindungen. — Anschließend werden entsprechende Chlorierungsversuche an Vakuumdestillatfraktionen beschrieben, die zu andersartigen Körpern führen. Der Viskositätsindex wird durch Behandlung mit H_2SO_4, die Viskosität durch Chlorierung und anschließende Reaktion mit C_6H_6 + $AlCl_3$ erhöht. Auch lassen sich mit $AlCl_3$ + $(C_2H_5)_2O$ interessante Verbindungen herstellen. Mit Hilfe dieser verschiedenen Reaktionen wird man möglicherweise später zu Produkten gelangen, die technisch brauchbare Viskositäten und Viskositätsindices besitzen. Pr.

Givens, J. W.-Emeryville, Cal., **Der Einfluß des Drucks auf die Zähigkeit mit Bezug auf die Schmierwirkung.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 1135, 1939.)

Es werden die Daten untersucht, die sich auf die Temperaturerhöhung in einem geschmierten Lager unter hoher Belastung beziehen. Mit Hilfe des Druckkoeffizienten der Viskosität ließ sich eine Beziehung aufstellen, welche die Temperaturerhöhung verständlich macht und für das Studium von Schmiervorgängen geeignet erscheint, nämlich, für Drucke > 422 kg/qcm:

$$\log^{10} \frac{Z}{Z_0} = \alpha P ,$$

worin bedeuten Z = Viskosität bei Druck P; Z_0 = Viskosität bei Atmosphärendruck; α = Druckkoeffizient der Viskosität, der von der Art des Schmiermittels und der Temperatur abhängt.

Unterschiede in den Charakteristiken der Reibung, die man der sog. „Öligkeit" zuschreibt, lassen sich auf erkennbare Eigenschaften der Öle zurückführen. Je besser man die Flüssigkeitseigenschaften durchschaut, je eher wird der Begriff „Öligkeit" unter den Tisch fallen. Pr.

Diemair, W., und H. Fox-Frankfurt a. M., **Zur Frage der Chemie der „natürlichen" Antioxydantien.** (Angew. Chem. **52**, 484, 1939.)

Besprechung der umfangreichen Literatur. Die natürlichen Antioxydantien sind vorzugsweise im unverseifbaren Anteil pflanzlicher Öle enthalten. Die Antioxygene lassen sich von den sie begleitenden

Tocopherolen nicht trennen, ohne an Wirksamkeit einzubüßen. Die chemischen Reaktionen der konstitutiv nicht aufgeklärten Inhibitole werden mitgeteilt. Das ölige Konzentrat aus Hafermehl wird von den Verff. untersucht, es weicht teilweise von den sonst beschriebenen Antioxydantien ab. Diese Antioxygene sind wirksam in Verbindung mit größeren Lipoid- und Eiweißkomplexen; spaltet man diese enzymatisch ab, so wird die Aktivität zerstört. Die Testierung dieser Körper wird in einem besonders beschriebenen Apparat vorgenommen, in dem Sauerstoff durch das zu oxydierende Öl mit Antioxygenzusatz geleitet wird. Es ist schwer, eine gleichmäßige und reproduzierbare „künstliche" Ranzigkeit in fetten Ölen zu erzeugen. Verwendet man statt des mit UV.-Licht bestrahlten Öles Ölsäuremethylester, so kann es sein, daß einzelne Antioxygene in diesem Falle stark hemmend wirken, die bei gealterten natürlichen Ölen einflußlos sind. Pr.

Blokker, F. C., **Über einige physikalische Konstanten von Bitumen.** (Angew. Chem. **52**, 643, 1939.)

Für mehrere Bitumina wird durch Extrapolation für 25° C eine Oberflächenspannung von 32,1 bis 34,4 dyn/cm gefunden.

Wertvoll ist die Tabelle der Wasserdampfdurchlässigkeit von 29, als Isoliermaterial in der Elektrotechnik verwendeter Stoffe. Daraus einige Vergleichszahlen: Paraffin 0,05, Igelit PCU 0,8, Bitumen 1,4, Ebonit 1,5, Igelit PCU mit Weichmacher 20, Zellulosetriazetat 84, dasselbe mit Weichmacher 326. R. E. Lg.

Hoffmann, W.-Düsseldorf-Gerresheim, **Aktuelle Fragen der Lack- und Anstrichmittelindustrie.** (Chemiker-Ztg. **63**, 341, 1939.)

Besprechung der Sprit- und Öllacke, der Lackherstellung und der jetzigen Lage auf diesem Gebiete (Nitro- und Azetylzellulose, Glyptale und Alkydharze, Chlorkautschuk, EL-Firnis, Öllacke). Die Frage des synthetischen Ersatzes von Lein- und Holzöl ist noch ungeklärt. Pr.

Anonym, **Zur Kenntnis der Aluminiumfarben.** (Farben-Ztg. **44**, 740, 1939.)

Gute Schwimmfähigkeit der Al-Bronze in der Bindemittellösung ist notwendig. Eine hohe Oberflächenspannung des Verdünnungsmittels (z. B. der Benzolkohlenwasserstoffe) begünstigt das mehr als die der verwendeten Öle, Harze und Kunstharze. Die dem Bleitrockner eigene schädliche Wirkung fehlt beim Kobalttrockner. R. E. Lg.

m) Nahrungsmittelchemie.

Steiner, G.-Karlsruhe i. B., **Untersuchungen über den Einfluß des Gefrierens auf das mechanische Verhalten des Rindermuskels.** (Mitt. Reichsinst. Lebensmittelfrischhalt., Karlsruhe **1939**, 1.)

Das Zarterwerden des Fleisches ist in der Hauptsache die Folge der Beschleunigung der gewöhnlichen Reifung. Die von F. F. Wood (1933) gefundene Beschleunigung enzymatisch bedingter Vorgänge durch den Frost wird bestätigt. Nord hat das auf eine Veränrung der Teilchengröße der Kolloide durch das Gefrieren zurückgeführt. Eine solche Kryolyse könnte auch die Ursache der Reifungsbeschleunigung sein. Demgegenüber tritt die grobmechanische Wirkung des Eises auf die Festigkeit des Muskels zurück. R. E. Lg.

Olsen, A. G., R. F. Stuewer, E. R. Fehlberg und N. M. Beach-Hoboken und Fairport, N. Y., **Pektinstudien.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 1015, 1939.)

Besprechung der Theorie der molekularen Struktur des Pektins und der Eigenschaften von sechs individuellen Pektinsorten. Der Wert („grade") eines Pektins und die wahre Viskosität seiner Lösung werden von der Kettenlänge seiner Moleküle bestimmt. Die zum Gelieren von Pektingelen erforderliche Zeit und der Einfluß von Salzen sind Funktionen des Verbindungsgewichts. Dieses sinkt und die Gelierungszeit steigt mit Zunahme der Demethylierung bis zu einem optimalen Verbindungsgewicht von 550—575; dann fällt die Gelierungszeit wieder rasch ab. Innerhalb gewisser p_H-Bereiche zeigen Pektine mit niedrigem Verbindungsgewicht und in Gegenwart von Salzen abnorme Viskositäten. Die Viskosität der Lösungen kann zur Bewertung des Pektins herangezogen werden. Man kann nicht von einem optimalen p_H für die Gelierungswirkung sprechen. Beim Geleebereiten kommt es zu sehr auf die besonderen Umstände bei Ausführung der betreffenden Rezepte an. Zur Bewertung handelsgängiger Pektine nach der Viskosität wird eine besonders geeignete Pufferlösung vom $p_H = 3{,}1$ beschrieben. Pr.

Schmorl, K.-Coburg, **Über Reifevorgänge an Brotgetreide (Weizen).** (Naturwiss. **27**, 834, 1939.)

In der Milchreife ist die Eiweißaufnahme abgeschlossen, die der Stärke noch nicht. Der Wassergehalt kann noch 30 Proz. übersteigen. Bei der Gelbreife usw. gehen die Eiweiße infolge des fortschreitenden Wasserentzugs immer mehr aus dem Gel in ein Koagel über. Die klaren Stärkekörner vergrößern sich durch Ansatz neugebildeter Stärke. Vollreife löst das Korn von der Mutterpflanze. Bei der Totreife auf dem Lager schwitzt das Korn weiteres Wasser aus. [Wohl Synärese.] Säurebildung, die langsamer erfolgt als beim Roggen, begünstigt die Quellung und Backfähigkeit. Bei allzu langem Lagern kann der Gehalt an Öl- und Leinölsäure 1 Proz. übersteigen, wodurch dann die Kleberwirkung wieder aufgehoben wird. R. E. Lg.

n) Wasser.

Buswell, A. M., und M. Suter-Urbana (Ill.), **Ammoniakbeseitigung bei der Wasserbehandlung.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 704, 1939.)

Der auf Kohlenstoffbasis aufgebaute Zeolith „Zeo-Karb" macht normalerweise während der Wasserbehandlung zwei Zyklen durch, einen sauren und einen in Gegenwart von Na^+. Nur im sauren Zyklus werden vom Zeo-Karb 95 Proz. des im Wasser gegenwärtigen NH_3 aufgenommen, wobei der NH_3-Gehalt auf $12 \cdot 10^{-8}$ zurückgedrängt wird. Pr.

Foulk, C. W., und J. W. Ryznar-Columbus (Ohio), **Das Schäumen von Kesselwasser. Die Art, wie Wasser in den Dampf tritt, und Bedingungen, die die Schaumhöhe beeinflussen.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 722, 1939.)

An zwei völlig verschiedenen Kesseltypen werden diese Verhältnisse untersucht. Stets beruht das Übergehen von Wasser in den Dampfstrom auf dem Mitreißen des Oberflächenschaumes. Gelegentlich tritt stoßweises Überschäumen in Erscheinung. Verstärkt man in synthetischen Kesselwassern den Salzgehalt, so ergibt sich ein Maximum für die Dicke der sich bildenden Schaumschicht. Pr.

King, R. E.-Borger (Texas), und O. M. Smith-Stillwater (Okla.), **Die Reaktion von CO_2 mit dem Zeolith in einem Wasser-Weichmacher.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 727, 1939.)

Im Verlauf der Austauschperiode bei der Enthärtung sinkt der p_H allmählich unter Bildung von H-Zeolith ab; dieser wirkt weiterhin im gleichen Arbeitsgang im Austausch mit den Härtebildnern und setzt CO_2 in Freiheit unter weiterer p_H-Minderung des Austrittswassers. Bildet sich im normalen Betrieb des Filters von Anfang an H-Zeolith, so ist dies eine Folge der Anwesenheit von CO_2 im Eintrittswasser. Pr.

Lindsay, F. K., und J. W. Ryznar-Chikago, **Entfernung von Kieselsäure aus Wasser durch Natriumaluminat.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 859, 1939.)

Technisches Natriumaluminat ist bei p_H 8,3—8,7 ein wirksames Mittel zur Entfernung des Kieselsäuregehalts von Wasser. Es wirkt intensiver als Ferrisulfat. Das Verfahren bedient sich des Kreislaufs der Zusatzlösung und sorgt für Bedingungen, unter denen die Fällung sich gut abscheidet. Der mittlere Al_2O_3-Gehalt des Wassers stellt sich auf $0{,}85 \cdot 10^{-6}$. Pr.

Elder, A. L., und G. W. Stahl-Syracuse (N. Y.), **Eisenoxydhydrosole als Fällungsmittel bei der Abwasserbehandlung.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 925, 1939.)

Eisenoxydhydrosole, im dialysierten und im nicht dialysierten Zustande, sind dem $FeCl_3$ bei der Behandlung von Haushalts- und Molkerei-Abwässern unterlegen, was wohl z. T. auf der Teilchengröße der chemischen Fällungsmittel beruhen dürfte. Pr.

Sawyer, C. M., und M. S. Nichols-Madison, Wis., **Respiratorischer Quotient des Belebtschlamms und von Mischungen aus Belebtschlamm und Abwasser.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **31**, 1042, 1939.)

Die respiratorischen Quotienten (RQ) des Belebtschlammes aus 4 Städten wechselten zwischen 0,59 und 0,94. In Mischungen von Belebtschlamm und Abwässern, deren Gehalt an Nährstoffen nach Art und Menge gleich blieb, war der RQ nicht eindeutig abhängig vom Gehalt an Belebtschlamm. Die Art der verwendeten Abwässer und Schlämme war für den RQ charakteristisch. Temperaturdifferenzen zwischen 10 und 25° waren ohne Einfluß auf den RQ. Glukosezusatz erhöhte den RQ; Pepton, Seife, Harnstoff und NH_4Cl setzten den RQ herab. Die Aufbewahrung des Belebtschlamms oder des Abwassers ohne Luftzufuhr beeinflußte den RQ nicht. Pr.

Keim, P.-Hamburg, Hygien. Inst., **Ein ungewöhnliches Fischsterben.** (Gesundheitsing. **63**, 20, 1940.)

Eine Leitung hatte stark lufthaltiges Wasser zugeführt. Die entstehenden Luftbläschen, welche eine sehr beständige Dispergierung bildeten, hemmten die Diffusion des O_2 in die Kiemen. [Es ist dieses auch lehrreich dafür, daß die in den Gasbläschen enthaltene CO_2 nicht das Wirksame des Kohlensäurebades ist. Ref.] R. E. Lg.

Nelson, G. H., M. Lewine und D. F. J. Lynch, **Die Beseitigung des Eisens aus Wasser durch Lignin.** (Paper Trade J. **67**, Nr. 9, 1939.)

Aus Maiskolben gewonnenes Lignin entfernt Ferri- und Ferroeisen aus den Gewässern leichter, als es die gebräuchlichen anorganischen Mittel tun. R. E. Lg.

o) Filtrieren, Klären, Schlämmen, Staubbindung, Zerkleinern, Rauchfrage.

Vierheller, H., **Sulfitablauge und ihre Verwendungsmöglichkeit.** (Farben-Ztg. **44**, 796, 1939.)

Soll der für Schleifmittel bestimmte Korundstaub durch Sedimentation in Anteile von annähernd gleicher Korngröße zerlegt werden, so zeigt sich die Schwierigkeit, daß die Suspension in reinem Wasser durch Aneinanderlagerung der Staubteilchen schon nach 15 Minuten vollkommen ausgeflockt ist. Die gewünschte Sonderung in verschiedene Schichten hat sich in dieser Zeit nicht vollziehen können. Durch seine Netz- und Schutzkolloidwirkung bringt ein Zusatz von Sulfitablauge dagegen eine tagelang beständige Suspension. Die nach der Fraktionierung in den Suspensionen enthaltenen Körnungen allerkleinster Dimensionen können dadurch in wirtschaftlicher Weise dem wässerigen Dispersionsmittel rasch entzogen werden, daß die Flockenbildung mittels $KMnO_4$, $Ca(OH)_2$ oder NaOH gewaltsam wieder hervorgerufen wird. R. E. Lg.

Klebart, H.-Bitterfeld, **Imprägnieren von Braunkohlenbriketts nach dem Albert-Emulsionsverfahren auf der Grube Leopold bei Holzweissig.** (Braunkohle **38**, 476, 1939.)

Günstige Erfolge mit dem Wetterfestmachen mit dieser aus Pechen, Teeren, Harzen, Wachsen und Seifen bestehenden Emulsion. Bei der Übertragung auf andere Braunkohlen wird man neben deren Dichte und Porösität besonders auch den Humussäuregehalt zu beachten haben. R. E. Lg.

von Szantho, E.-Clausthal, **Aufbereitung tonhaltiger Braunkohle auf elektrostatischem Wege.** (Braunkohle **38**, 803, 1939.)

Die elektrostatische Trennung des verblasenen Braunkohlenstaubes vom Ton ist grundsätzlich möglich. Eine Erhöhung der Temperatur auf 160° C ist günstig. Bei der jetzigen Versuchsanordnung ist eine Zerkleinerung auf mindestens 0,5 mm notwendig. Es wird ausdrücklich betont, daß bisher die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens nicht berücksichtigt worden ist. R. E. Lg.

p) Histologische Technik, Härtung und Färbung mikroskopischer Präparate.

Brough, P., **Verhinderung der Kristallbildung beim Einbetten von Pflanzen in Paraffin.** (Nature [London] **144**, 250, 1939.)

Erstarrenlassen in einem kleinen Gefäß, das auf Wasser von 0° C schwimmt. Zwei Tage im Kühlschrank, dann langsam auf Zimmertemperatur bringen. R. E. Lg.

Pickarski, G., und H. Ruska-Berlin, Reichsgesundheitsamt, **Übermikroskopische Untersuchungen an Bakterien unter besonderer Berücksichtigung der sogenannten Nukleoide.** (Arch. Mikrobiol. **10**, 302, 1939.)

Versuche, durch Aufnahmen mit dem Elektronenmikroskop Aufschluß über den inneren Aufbau jener kernähnlichen Körperchen zu erhalten, welche sich bei der lichtoptischen Untersuchung als nukleinsäurehaltig erwiesen (Feulgen-Reaktion und Absorption des UV bei 0,275 μ). Bei vielen der Aufnahmen sind die Konturen zwar ausgezeichnet wiedergegeben, aber

ein Einblick ins Innere ist nicht möglich, vielleicht deshalb, weil hier innerhalb des Bakterienkörpers überall die gleiche Dichte herrscht. Aber bei einzelnen kann man in Teilung begriffene kernähnliche Strukturen vermuten. Vielleicht waren diese Zellen schon in der Kultur abgestorben, wobei das Plasma durch Autolyse seine Dichte verloren hatte, und die widerstandsfähigeren Kerne allein übrig blieben. Um künstliche Aufhellungen herbeizuführen, soll das Verfahren von T. Caspersson versucht werden: Verdauung des Nichtkernartigen mit Trypsin unter Zusatz von Lanthan-Salzen. R. E. Lg.

q) Kunststoffe.

Anonym, **Latexähnliche Emulsionen auf Basis der nicht vulkanisierbaren Polymeren.** (Caoutchouc et Guttapercha **36**, 208, 1939.)

Verf. schildert die gute Anwendbarkeit von Emulsionen synthetischer Hochpolymerer (Vinylazetat, Akrylester usw.), die für sich allein sowie in Mischung mit Latex gute Filmbildner sind. Durchsichtigkeit und chemische Widerstandsfähigkeit sind zwei besonders wertvolle Eigenschaften. Die verschiedenen Verwendungsmöglichkeiten werden erörtert. Ueberreiter.

Blin, H., **Lignin und gelatinöses Holz für die Herstellung plastischer Massen.** (Caoutchouc et Guttapercha **36**, 212, 1939.)

Verf. weist auf die Bedeutung der Kondensationsprodukte des Lignins mit Phenolen, Aminen, Aldehyden usw. hin. Die Rückstände von Lignin nach partieller Hydrolyse der Zellulose, können heiß getrocknet als Pulver gewonnen und zu einer schwarzen gut polierbaren Masse komprimiert werden.

Als gelatinöses Holz bezeichnet der Verf. eine Zellulose, die durch geeignete Behandlung ihr ursprünglich orientiertes Kristallitgefüge verloren hat. Die leicht färbbare und imprägnierbare Substanz wird unter Druck geformt. Ueberreiter.

Bücherbesprechungen.

Fortschritte der Chemie, Physik und Technik der makromolekularen Stoffe. Herausgegeben von W. Röhrs, H. Staudinger und R. Vieweg. 1. Band. (München 1939, Verlag von J. F. Lehmann.) 322 Seiten mit 133 Abbildungen und 20 Zahlentafeln. Preis geh. RM 23.40, Leinen RM 25.—.

1. Die Leser der Kolloid-Z. wissen, daß „makromolekulare Stoffe" nichts anderes sind als eine besondere Klasse kolloider Systeme, die schon vor 18 Jahren wegen ihrer Besonderheiten als „Eukolloide" bezeichnet und damit aus den verschiedenen Arten kolloider Systeme herausgestellt wurden. Schon damals (vgl. Kolloid-Z. **32**, 2, 1923) wurde erklärt, daß die Erfahrung zwar ausnahmslos zeigt, daß jedesmal Kolloidphänomene auftreten, wenn ein Stoff eine Teilchengröße von etwa 1—100 mμ annimmt (das Teilchen kugelig gedacht), „gleichgültig, ob diese Zerteilung durch primäre oder sekundäre Affinitäten im Sinne des Chemikers erreicht wird. Immerhin muß man hervorheben, daß bei der Kolloidbildung durch chemische Verkettung der Atome — — besondere Eigentümlichkeiten auftreten". Bei der Beschreibung solcher Besonderheiten heißt es u. a.: „Man findet nicht wie für viele andere Stoffe zwei „indifferente" Lösungsmittel, in denen sie einmal molekular, das andere Mal kolloid gelöst werden können, darum nicht, weil ein durch primäre chemische Kräfte kolloid gewordenes Teilchen offenbar nur durch primäre chemische Kräfte wieder in Teilchen von molekularen Dimensionen aufgespalten werden könnte. Ein solcher Spaltungsprozeß würde aber definitionsgemäß zu einer neuen chemischen Verbindung, nicht nur zur Änderung der Teilchengröße führen. Nur bei derartigen kolloiden Systemen ist man berechtigt, von kolloiden Stoffen zu sprechen, da die Eigenschaft, kolloide Zerteilungen zu geben, nur bei ihnen eine chemische, d. h. eine Stoffeigenschaft ist. — Entsprechend diesen Besonderheiten bezeichnen wir derartige Kolloide — seit Jahren als „Eukolloide" (Wo. Ostwald 1922)."

Drei Jahre später finden wir diesen Begriff der „Eukolloide" auch von H. Staudinger übernommen (Kautschuk, Heft 1 und 2, 1925). Gegenüber dem Verhalten von Seifen, Farbstoffen usw. wird ausgeführt: „Anders verhalten sich eine Reihe wichtiger Naturkörper. — Hier sind nur kolloide Lösungen bekannt, und auch die Derivate dieser Produkte haben kolloide Eigenschaften. Niedermolekular disperse Produkte können nur durch Abbau erhalten werden, und wenn man aus diesen Abbauprodukten wieder die kolloiden Stoffe regenerieren will, so ist eine chemische Synthese, z. B. eine Polymerisation, notwendig. — Man kann also die Annahme machen, daß die primären Kolloidteilchen hier die Moleküle darstellen, und diese großen Moleküle sollen als Makromoleküle bezeichnet werden. Diese Gruppe von Kolloiden, bei denen nur bei Veränderung durch chemischen Abbau die Kolloidnatur verschwindet, sind die wahren Kolloide, die „Eukolloide" (H. Staudinger 1925)." Weitere Ausführungen über diese Eukolloide ganz im voranstehenden Sinne gab H. Staudinger auch später z. B. schon im folgenden Jahr in einem zusammenfassenden Vortrag (vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 3019, 1926). Aus historischen Gründen sei angemerkt, daß allein in diesem Vortrag das Wort „Eukolloid" mindestens 40 mal vorkommt und daß zwei Kapitelüberschriften lauten: „III. Über die Eukolloide" und „IV. Unterscheidung zwischen Eukolloiden und Assoziationskolloiden".

Der vorliegende Band könnte also auch heißen: „Fortschritte der Chemie, Physik und Technik der Eukolloide". Da offenbar ein großer Kreis von Interessenten nicht darüber orientiert ist, von wo der Begriff der Eukolloide = makromolekulare Stoffe herstammt, erscheint die voranstehende geschichtliche Vorbemerkung zweckmäßig. Gleichfalls erforderlich ist freilich auch der Hinweis, daß von H. Staudinger in späteren Arbeiten dem Wort „Eukolloid" eine andere, viel speziellere Bedeutung unterstellt wurde, und zwar erst dann, als der Unterzeichnete seine Priorität in dieser Angelegenheit anmeldete. Wiederholte Bitten um Einstellung dieses Mißbrauches und Rückerstattung des ihm entliehenen Begriffes (vgl. Kolloid-Z. **67**, 330, 1934; **88**, 369, 1939 usw.) sind bisher leider erfolglos geblieben. Selbstverständlich handelt es sich hierbei nicht nur um das Wort „Eukolloid", sondern um die mit ihm gekennzeichneten Gedanken.

In ganz analogem Sinne können wir Kolloidchemiker nicht zustimmen, wenn es in der Einleitung zum vorliegenden Werke heißt, daß es „trotz der starken Bearbeitung dieses Gebietes erst im letzten Jahrzehnt gelungen ist, den chemischen Aufbau dieser Stoffe näher aufzuklären usw. usw.". Es ist richtig, daß die Fachgenossen aus

der organischen Chemie sich erst seit etwa einem Jahrzehnt für die Eukolloide in wissenschaftlicher Hinsicht stärker interessieren, und daß dank der ungewöhnlichen Propagandatätigkeit von H. Staudinger der Begriff des Eukolloids = Makromoleküls heute jedem Organiker geläufig geworden ist. Ebensowenig aber wie dieser fundamentale Begriff nur „etwa ein", sondern vielmehr „etwa zwei" Jahrzehnte alt ist, ebensowenig ist die Erkenntnis neu, daß z. B. die Form der Teilchen wesentlich ist für die physikalisch-chemischen Eigenschaften eines eukolloiden oder überhaupt kolloiden Systems. Daß z. B. Fettsäuremoleküle großer C-Zahl fibrillare, zugleich zickzackförmige Form haben, ist seit den klassischen Filmversuchen Langmuir's, d. h. seit dem Jahre 1917 wenigstens jedem Kolloidchemiker geläufig. Noch älter ist die Erkenntnis, daß z. B. bei Farbstoffen die Atomzahl des Moleküls keineswegs immer parallel geht mit dem mehr oder weniger kolloiden Charakter ihrer Lösungen (siehe z. B. S. J. Levites, Kolloid-Z. 3, 145, 1908; W. Biltz, van Bemmelen-Gedenkbuch, S. 108, 1910 usw.), und in dem oben zit. Vortrag des Unterzeichneten aus dem Jahre 1922, in dem der Begriff des Eukolloids=Makromoleküls zum ersten Male entwickelt wurde, heißt es zu diesem Punkt: „Zu berücksichtigen ist dabei nicht nur die Zahl der Atome, sondern auch ihre räumliche Lagerung, die „Sperrigkeit" des chemischen Moleküls, entsprechend der Tatsache, daß nicht notwendig Anzahl von Atomen und Molekülgröße einander symbat gehen müssen" (Sperrdruck wie im Original). Im Jahre 1928 wurde auf der Naturforscher-Versammlung in Hamburg schon ein zusammenfassender Vortrag gehalten über Sole mit nichtkugeligen Teilchen, und zwar nicht von Staudinger. Und auch im speziellen Falle der hochmolekularen Naturstoffe ist z. B. die Ketten- oder fibrillare Form des Kautschukmoleküls schon vor 40 Jahren (!) von C. O. Weber und vor 30 Jahren wieder von S. Pickles vorgeschlagen und mit verschiedenen chemischen wie kolloidchemischen Gründen belegt worden. Desgleichen ist die chemische Theorie der Vulkanisation als eine Bildung von Schwefelbrücken zwischen den Kautschuk-Ketten über 30 Jahre alt; siehe z. B. C. O. Weber, Chemistry of India Rubber (London 1909), S. 56 usw.

Wir Kolloidchemiker würden diese besondere Klasse kolloider Systeme gewiß nicht als „Eukolloide" hervorgehoben haben, wenn wir uns der besonderen Wichtigkeit und Eigenart dieser Stoffe nicht voll bewußt gewesen wären, und die wiederholt von H. Staudinger vorgebrachte Behauptung, daß „man" vor seinen Arbeiten „annahm, daß die Kolloidteilchen annähernd kugelförmig sind" (z. B. „Buch", S. 141, 1932), ist ebenfalls offenkundig irrtümlich. So gerne wir bereit sind, die außerordentliche Entwicklung dieses Gebietes im letzten Jahrzehnt zu bewundern, so wenig haben wir Veranlassung, auf unsere Priorität in den grundsätzlichen Erkenntnissen zu verzichten, welche die Basis auch dieser neueren Entwicklung sind.

2. Das Bedürfnis nach zusammenfassenden Berichten über die Fortschritte auf dem Gebiet der Eukolloide ist heute so groß, daß Vorschläge zu entsprechenden Publikationen nicht nur von Wissenschaftlern und Technikern, sondern, wie im vorliegenden Fall, auch schon von Verlegern ausgehen. Die drei oben genannten Herausgeber leiten die drei Teile: Chemie, Physik und Technik selbständig. Jeder Teil enthält mehrere Einzelabhandlungen, deren Redaktion von dem betreffenden Abteilungsleiter selbständig besorgt wird. Die zusammenfassende Redaktionsführung obliegt wohl W. Röhrs, einem bekannten und ausgezeichneten Fachmann auf dem Gebiete der Technologie der Kunststoffe.

Der von Röhrs selbst geleitete technische Teil bringt fünf gewichtige Kapitel; von Röhrs selbst ein Kapitel über Erzeugung und Verarbeitung härtbarer Kunststoffe aus Phenolen, von P. Novak (Chefchemiker der AEG.) eins über Verarbeitung und technische Anwendung thermoplastisch verformbarer Hochpolymerer, von W. Forstmann eine Arbeit über die Technologie der Zelluloseester und -äther, von G. Zeidler ein Kapitel über Forschung und technischen Fortschritt auf dem Anstrichgebiet, und schließlich ein Schlußkapitel über Arbeitsverfahren auf dem Gebiete der Lacke und Anstrichstoffe von O. Merz. Diese Abhandlungen enthalten reiches Anschauungs- und Zahlenmaterial und sind, wie der Berichterstatter in einem besonderen Falle sehr gut feststellen konnte, in der Tat zuverlässige Berichte über den Stand der technischen Entwicklung, soweit dieser der Öffentlichkeit zugänglich gemacht worden ist.

Einen gleichen, ausgezeichneten Eindruck gewährt der II. physikalische Teil unter R. Vieweg's Leitung. Er enthält außer einer interessanten allgemeinen Einleitung von Vieweg selbst Abhandlungen über Typisierung, Überwachung, Normung und Prüfung von Kunststoffen von W. Esch (aus dem Staatl. Materialprüfungsamt Berlin-Dahlem), über Prüfverfahren für Kunststoffe vom selben Verf., ferner ein besonders schönes Kapitel über elektrische Prüfungen und elektrische Eigenschaften makromolekularer Stoffe von G. Pfestorf und W. Hetzel (Physik.-Techn. Reichsanstalt), in dem z. B. auch die Rolle von Oberflächeneigenschaften, Kriechströmen und anderen interessanten Grenzschichtphänomenen behandelt wird, sowie schließlich eine Arbeit über die röntgenographische Untersuchung der Faserstoffe im festen Zustande von O. Kratky, dessen wichtige Arbeiten auf diesem Gebiete den Lesern der Kolloid-Zeitschrift wohlbekannt sind. Alle Arbeiten dieses physikalischen Teiles stehen auf bemerkenswert hohem Niveau.

3. Als Schriftleiter des I. Chemischen Teiles finden wir H. Staudinger. Das erscheint zunächst etwas überraschend. Zu den oft gar nicht gewürdigten Eigenschaften eines Schriftleiters gehört vor allen Dingen seine Fähigkeit, auch die Arbeiten anderer Köpfe schön zu finden, ja die Fähigkeit, ad majorem dei gloriam auch Fachgenossen, die in wissenschaftlichen Dingen anderer, sogar entgegengesetzter Meinung sind als er, einzuladen, an dem von ihm redigierten Schriftwerk mitzuarbeiten. Daß dies Prinzip z. B. in der Kolloid-Zeitschrift seit ihrer Gründung konsequent durchgeführt worden ist, ist wohl allgemein bekannt. Auch H. Staudinger und seine Mitarbeiter sind in diesem Sinne wiederholt von der Schriftleitung der Kolloid-Z. aufgefordert worden. Von allen hervorragenden deutschen Chemikern ist wohl aber kaum einer zu nennen, der umgekehrt eine so extrem subjektive Einstellung gegenüber den wissenschaftlichen Arbeiten seiner Vorgänger und Zeitgenossen einnimmt wie H. Staudinger. Das vorliegende Einführungskapitel bringt für diese subjektive Einstellung nur neue Beispiele. Es werden zum *n*ten Male (wobei *n* eine sehr große Zahl ist) Staudinger's Ansichten über Eukolloide, aber nur seine und seiner Mitarbeiter Ansichten dargestellt. Die Geschichte unserer Kenntnis von den Eukolloiden oder Makromolekülen fängt gleichsam explosionsartig an mit Staudinger's Arbeiten.

Andere Ansichten und Resultate, die diesen Schlüssen entgegenstehen, werden nicht erwähnt, ja im Falle von Diskussionen werden nur die Arbeiten der eigenen Seite angeführt, nicht jedoch die der andern; siehe z. B. S. 9, Anmerkung 35. Die S. 16ff. geschilderte Schlußfolgerung, daß es bei mittlerem Dispersitätsgrad optimale physikalisch-chemische Eigenschaften, also auch ein „eutechnisches Gebiet" gibt, mag gewiß für Staudinger eine subjektiv neue Erkenntnis sein. Uns Kolloidchemikern ist dieser Schluß aber seit langem so geläufig — er findet sich z. B. im Jahre 1905ff. für feste kolloide Lösungen, z. B. für technische Metall-Legierungen, ausgesprochen von C. Benedicks (Z. physik. Chem. **52**, 733, 1905; Kolloid-Z. **7**, 290, 1910), er ist von J. Alexander unter dem Stichwort "zone of optimal colloidality" fast zum Überdruß oft wiederholt worden, er steht in so zahlreichen Schriften des Unterzeichneten (siehe etwa Kolloid-Beih. **32**, 1, 1930) —, daß wir verwundert sind, ihn als neue Erkenntnis vorgesetzt zu erhalten. Desgleichen finden sich die Schlußgedanken Staudinger's, es müsse möglich sein, im Laufe der Zeit synthetische Faserstoffe herzustellen, „die besser als Naturprodukte sind", fast mit gleichen Worten, nur bezogen auf den synthetischen Kautschuk, in der „Welt", z. B. 5. und 6. Aufl. (1921), S. 185ff. Gewiß verlangt niemand, daß für alle Gedanken in einem solchen Artikel der Autor angeführt wird. Wenn aber die Anteile, welche andere Kolloidchemiker an diesen Fragen haben, konsequent und systematisch verschwiegen werden — bei der Erwähnung der vom Unterzeichneten eingeführten osmotischen Methode zur Bestimmung von Teilchengewichten eukolloider Stoffe wird z. B. auch nur der Name von Staudinger's Mitarbeiter G. V. Schulz, nicht der eigentliche Urheber der Methode, genannt — oder wenn gar auf S. 26 der nicht Bescheid wissende Leser den Eindruck erhalten könnte, als ob die grundlegende Erfindung der Nylon-Faser von Carothers „durch konsequente Verfolgung einer wissenschaftlich bewiesenen Grundanschauung", nämlich als Frucht der Staudinger'schen Theorie erzielt worden sei, dann erscheint ein Einspruch gegen diese subjektive Art der Darstellung begründet.

4. In dem Prospekt, welcher dem Buche mitgegeben wird, heißt es: „Der besondere Wert dieser zusammenfassenden Berichte liegt darin, daß sie nur wissenschaftlich feststehende Ergebnisse und in der Praxis Erprobtes und Bewährtes berücksichtigen", wobei der ganze Nachsatz fett gedruckt ist. Was den physikalischen und technischen Teil der Fortschritte anbetrifft, so wird diese Angabe in einiger Annäherung zutreffen. Was aber die „wissenschaftlichen Ergebnisse" des Teiles „Chemie" anbelangt, so ist der Berichterstatter zwar immer gerne bereit, die Kühnheit z. B. der Staudinger'schen Schlüsse anzuerkennen, ganz gewiß aber nicht ihren „feststehenden" Charakter. Es ist noch kein Jahrzehnt her, seitdem Staudinger mit größtem Nachdruck die These verfocht, daß Makromoleküle feste und starre, zerbrechliche Stäbchen sind, ein Schluß, der, wie z. B. W. Kuhn einmal sagte, „mit sämtlichen beobachteten Gesetzmäßigkeiten in Widerspruch steht", und auch im vorliegenden Artikel vermag sich Staudinger anscheinend noch immer nicht von dieser prinzipiell irrtümlichen Vorstellung zu trennen (S. 21, 22). Die Staudinger'schen „Viskositätskonstanten" zur viskosimetrischen Ermittlung des Molekulargewichtes scheinen dem Berichterstatter nicht einmal im Falle des Polystyrols oder gar der Zellulose „festzustehen", vgl. Kolloid-Z. **81**, 197, 1937; sie variieren nicht nur mit den Herstellungsbedingungen z. B. des Polystyrols, sondern vor allem auch mit Meßtemperatur und Lösungsmittel. Die Übereinstimmung zwischen den auf verschiedenen Wegen bestimmten Molekulargewichten ist nur in einigen Fällen auffallend gut, wobei die osmotischen Messungen von G. V. Schulz herrühren (s. w. u.). In anderen Fällen ist sie sehr schlecht. Beim Vergleich von ultrazentrifugalen und viskosimetrischen Messungen kommen Unterschiede von ca. 100 Proz. vor, und eine von Staudinger in vorliegendem Artikel selbst gegebene Tabelle (S. 24) zeigt, daß die viskosimetrischen Molekulargewichte bis zu 11,5mal (!) größer sein können als die osmotischen. An eine allgemeine quantitative Gültigkeit des sog. „Viskositätsgesetzes" glauben heute wohl nur noch wenige Bescheid wissende Fachgenossen, und ebenso zweifelhaft, ja zuweilen geradezu irreführend, ist die von Staudinger z. B. schon auf der Kolloid-Tagung in Nürnberg vertretene These, daß jede Viskositätsänderung eukolloider = makromolekularer Stoffe grundsätzlich das Kennzeichen einer chemischen Änderung wäre, ein Analogon zu dem bekannten Prinzip von A. Hantzsch über Farbe und chemische Konstitution. Da das vorliegende Buch sich besonders an technische Kreise wendet, seien zwei Beispiele von technischem Interesse angeführt, um zu zeigen, wie wenig „feststehend" diese Staudinger'sche Auffassungen sind.

Es ist allgemein bekannt, daß Viskoselösungen nach der Sulfidierung und Auflösung, also während der sog. Nachreife, radikale und technisch z. B. für den Filtrations- und Spinnprozeß äußerst wichtige Viskositätsänderungen zeigen. Fig. 1 und 2 nach A. Lottermoser und F. Schwarz (Z. angew. Chem. **1930**, S. 16) und A. Lottermoser und F. Wultsch (Kolloid-Z. **83**, 181, 1938) geben zwei Beispiele solcher Viskositätsänderungen bei der Nachreife. Die Nachreife der Viskose ist ein wirklich klassisches Beispiel von starken Viskositätsänderungen einer eukolloiden Lösung, und es liegt nahe, gerade an diesem Beispiel die weitgehenden Ansprüche der Staudinger'schen Anschauungen zu prüfen, gemäß denen gerade derartige Variationen im physikalisch-chemischen und technischen Verhalten allein auf Größe und Form des Makromoleküls zurückzuführen sind. A. Lottermoser und F. Wultsch (loc. cit.) haben diese Frage kürzlich sorgfältig untersucht. Sie gingen dabei nicht nur aus von den Staudinger'schen Gesichtspunkten, sondern sie beachteten auch genau die Staudinger'schen Vorschriften zur „viskosimetrischen Bestimmung von Molekulargewichten", also Arbeiten in sehr verdünnten Lösungen usw. Zur Bestimmung des Molekulargewichtes bzw. des „Polymerisationsgrades" der Zellulose wurde diese aus Viskoselösungen verschiedenen Nachreifegrades mit HCl ausgefällt, gewaschen usw. und schließlich in Kupferoxydammoniak aufgelöst und nach Staudinger viskosimetriert. Das Resultat ist völlig eindeutig: „Es konnte keine Änderung des Polymerisationsgrades des Zellulosemoleküls im Verlauf der Nachreife festgestellt werden" (Lottermoser und Wultsch). Fig. 3 und 4 geben 2 Beispiele dieser Konstanz. Das ganze viskosimetrische Geschehen, Abfall und Anstieg bis zur Gelatinierung während der Nachreife, spielt sich also ab ohne Änderung des Makromoleküls, soweit nämlich die Staudinger'sche Methode hier Auskunft gibt. Die unzweifelhaft wäh-

rend der Nachreife vor sich gehenden chemischen Reaktionen werden gar nicht erfaßt von der Staudinger'schen Methode. Sie ist völlig nutzlos zur Aufklärung dieses klassischen Falles. Die umfangreichen Viskositätsänderungen während der Nachreife spielen

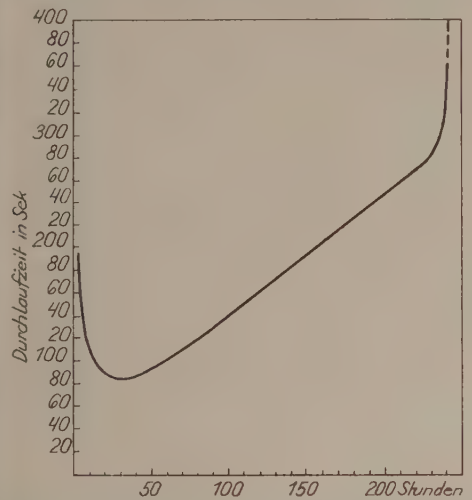


Fig. 1. Alterung einer Viskoselösung in Stickstoffatmosphäre bei 25°. — Vorreife in Stickstoffatmosphäre.

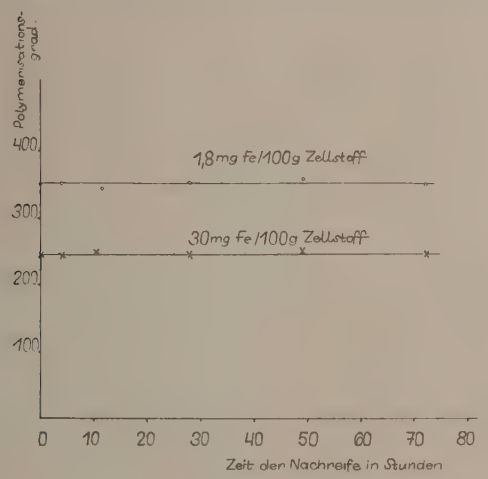


Fig. 3

sich ab nicht im molekularen, sondern im mizellaren Gebiet.

Ein zweiter technisch interessanter Fall, der gerade umgekehrt liegt, ein Beispiel nicht nur für die Nutzlosigkeit, sondern auch für die Irreführung durch die Staudinger'schen Anschauungen, ist kürzlich von A. R. Kemp und H. Peters (J. physic. chem. **43**, 1063) untersucht worden. Auch diese Autoren gehen vor durchaus im Sinne und mit der viskosimetrischen Methode Staudinger's, indem sie die „Molekulargewichte" von Sol- und Gel-Kautschuk (im Sinne von H. Feuchter) bestimmen. Sie finden, wie allerdings nicht überraschend, größere Unterschiede, untersuchen aber interessanterweise auch den Einfluß von Zusätzen z. B. kleiner Mengen von absolutem Alkohol auf die spezifische Viskosität und dementsprechend auf das „Molekulargewicht" von Kautschuk in Hexan. Bereits ein Zusatz von 0,25 Proz. Alkohol ergibt einen Abfall des „Molekulargewichtes" von 206000 auf 175000, Zusatz von 10 Proz. Alkohol einen Abfall auf 127000; höhere Zusätze wurden leider nicht gemacht. Es wird von den Autoren besonders

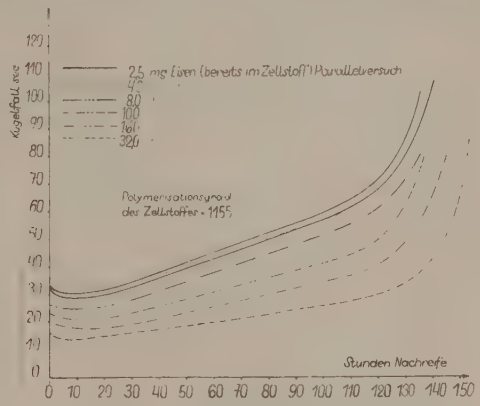


Fig. 2

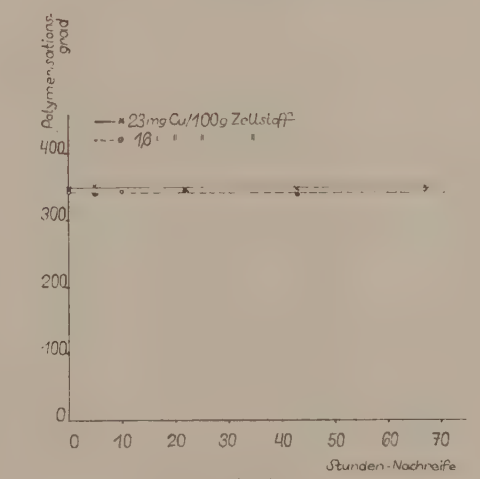


Fig. 4

hervorgehoben, daß die zur „Molekulargewichtsbestimmung" benutzten Solkonzentrationen „sogar beträchtlich niedriger" waren als die von Staudinger selbst und von anderen Autoren bei der Viskosimetrie von Kautschuk benutzten Konzentrationen.

Glaubt nun wirklich ein Chemiker, daß Zusatz von 0,25 Proz. Alkohol eine schon merkliche Anzahl von C—C-Bindungen zu sprengen vermag? Wenn Viskositätserniedrigungen von vielen Prozenten, nach der Staudinger'schen viskosimetrischen Methode gemessen und gedeutet, wirklich auf Änderungen der

Größe des Makromoleküls beruhen, dann müßte Zusatz von etwa 15 Proz. Alkohol zu einer Kautschuk-Hexan-Lösung das Kautschukmolekül im Durchschnitt auf die Hälfte chemisch spalten.

Im ersten besprochenen Fall sehen wir radikale Viskositätsänderungen in eukolloiden Lösungen auftreten ohne Änderungen der Größe und Form des Makromoleküls, gemessen nach Staudinger. Im zweiten Falle sehen wir deutliche Änderungen der Größe des Makromoleküls, gemessen nach Staudinger, die nach unseren bisherigen Kenntnissen keinesfalls auf chemischen Änderungen des Makromoleküls beruhen. Weder die Methode noch die ihr zugrunde liegenden Anschauungen gehören offenbar zu den „wissenschaftlich feststehenden Ergebnissen". Beide beruhen auf einer gedanklichen Inflation der Rolle des chemischen Molekülbegriffes bei der Aufklärung der besonderen, nicht zum wenigsten auch der technischen Eigenschaften der Eukolloide, m. a. W. auf dem Trugschluß, daß das Verhalten von Eukolloiden stets und maßgeblich allein durch die chemische Konstitution verstanden werden könnte, so wie es annähernd — aber bekanntlich auch nur annähernd — beim physikalisch-chemischen Verhalten niedrigmolekularer Stoffe der Fall ist. Die Geschichte der Kolloidchemie zeigt seit ihren Anfängen solche „rein chemische Theorien" immer wieder und auf den verschiedensten Teilgebieten. So wenig wir Kolloidchemiker daran denken, etwa die Mitwirkung von Hauptvalenzkräften bei den Änderungen des physikalisch-chemischen Verhaltens von Eukolloiden zu leugnen (wie unsere eigene Definition des Begriffes „Eukolloid" ja zeigt), so sicher sind wir im Laufe der Entwicklung der Kolloidchemie darin geworden, daß eine Beschränkung auf die rein chemischen Teilvorgänge noch in keinem Falle genügt hat, das physikalisch-chemische Verhalten kolloider Systeme verständlich zu machen. Die Erhebung der Rolle der chemischen Konstitution zu einem Totalitätsprinzip der wissenschaftlichen Erklärung beruht im Falle kolloider, einschließlich eukolloider Systeme auf einer schweren Selbsttäuschung.

Auch die ausgiebige neue Terminologie und Systematik Staudinger's, die ohne jede Rücksicht auf die schon bestehenden Definitionen, dafür aber mit einer Intensität propagiert wird, für die es in der Geschichte der chemischen Literatur kaum ein Beispiel gibt, kann der Unterzeichnete keineswegs als „feststehend" anerkennen. So ist z. B. die Einteilung eukolloider Stoffe in „Linear- und Sphärokolloide" wirklich nicht sehr glücklich. Polystyrol sollte z. B. nach den früheren Ansichten Staudinger's ein starres, zerbrechliches Stäbchenmolekül, also ein typisches Linearkolloid sein. Da sich bei weiterer Untersuchung ergab, daß bei anderen Reaktionsbedingungen, z. B. höheren Temperaturen, hergestellte Polystyrole nicht dem sog. „Viskositätsgesetz" gehorchen wollten, mußte Staudinger annehmen, daß manche Polystyrole verzweigte Ketten darstellen. Sind auch verzweigte Moleküle linear? Zu welcher Kolloidklasse würde ein vernetztes Styrol gehören? Könnte nicht vielleicht auch ein Polystyrol gefunden oder dargestellt werden, das durch Vereinigung der Hauptvalenzketten zu Trichosphäriten, also zu klettenartigen Haarkugeln, auch noch eine „sphärische" Strukturmodifikation aufweist? Die charakteristische Abscheidung von Tröpfchen und Kugeln z. B. bei den Carothers'schen Chloroprenen läßt diesen Gedanken keineswegs absurd erscheinen. Der Berichterstatter meint daher, daß diese Einteilung aller Eukolloide in nur zwei Klassen zunächst in wesentlicher Beziehung unvollständig ist, was ein Grundfehler einer jeden Systematik wäre, und daß sie zweitens eine Überbetonung der theoretischen stereometrischen Grenzformen der Makromoleküle enthält. Ein verzweigtes Polystyrolmolekül wäre außerdem chemisch ein anderes Molekül als ein unverzweigtes, und müßte nach Staudinger's eigener Definition (siehe oben) auch noch einen neuen chemischen Namen bekommen. Drittens sollte man statt „lineare" und „sphärische" Kolloide, die niemals realisierte Grenzfälle darstellen, wenigstens die Ausdrücke Eukolloide mit „fibrillaren und korpuskularen Teilchen" gebrauchen, wie dies der Berichterstatter in Übereinstimmung z. B. mit Astbury schon früher vorgeschlagen hat.

Im übrigen ist der Unterzeichnete natürlich nicht nicht der erste oder einzige, der sich gegen diese Anschauungen Staudinger's: nur Größe und Form des chemischen Elementarteilchens seien wesentlich für die Eigenschaften eukolloider, ja lyophiler Systeme überhaupt, wendet; vgl. etwa die neueren Arbeiten russischer Autoren wie A. W. Dumanski, S. M. Lipatow usw. (C. C. **1940** I, 22). Die Anschauungen Staudinger's können mit dem besten Willen nicht als wissenschaftlich „feststehende" Ergebnisse bezeichnet werden.

5. Die zweite Abhandlung des Chemischen Teils stammt von einem jüngeren Mitarbeiter Staudinger's, G. V. Schulz, und behandelt die Entstehung eukolloider = makromolekularer Stoffe durch Polymerisation und Polykondensation, d. h. also die Reaktionskinetik ihrer Entstehung. Es ist bedauerlich, daß gleichartige Einsprüche gegenüber diesem Artikel erhoben werden müssen wie im vorangehenden Falle. Das Ausmaß der literarischen Bewirtschaftung der eigenen wissenschaftlichen Ergebnisse ist bei Schulz womöglich noch größer als bei Staudinger. Der Berichterstatter hat allein im vergangenen Jahre drei monographische Zusammenfassungen der Schulz-schen Reaktionskinetik gesehen von 46, 40 und 23 Seiten, mit z. T. identischer Disposition und entsprechend gleichartigem Inhalt, worauf nicht nur Leser sondern auch Schriftleiter und Verleger hingewiesen seien. Die Arbeiten und Schlußfolgerungen von Schulz haben bei auffällig viel Fachgenossen, die auf gleichem Gebiete arbeiten, Widerspruch gefunden (z. B. Dostal und Mark, Breitenbach und Mitarbeiter, Suess und Mitarbeiter, J. Loebering usw.; siehe auch z. B. soeben P. J. Flory, J. Amer. chem. Soc. **61**, 3338, 1939). Desgleichen hat sich Schulz selbst mehrfach veranlaßt gesehen, eigene z. T. recht bedenkliche Versehen zu korrigieren; vgl. z. B. Z. physik. Chem. Abt. B **43** (1939), S. 393 unten und S. 394 oben, Seite 398 Anmerkung 3, Seite 402 Anmerkung 1 usw. Es ist einleuchtend, daß bei einer derartig überhasteten Produktion die Resultate keineswegs „feststehende Ergebnisse" sein können. Bei der Besprechung der osmotischen Methode zur Bestimmung großer Moleküle vergißt Schulz wiederum zu erwähnen, von wem diese bei kolloiden Lösungen eingeführt worden ist, und meint sodann: „Die osmotische Methode ist vom Verf. (Schulz) in den letzten Jahren experimentell und theoretisch soweit ausgebaut worden, daß man jetzt im Größenbereich von 10000 bis 1000000 Molekulargewichte exakt bestimmen kann." Die Zusammenfassung einer kürzlich erschienenen kritischen Arbeit von Ch. G. Boisonnas und K. H. Meyer über diese Schulz'sche Methode lautet dagegen: „Es

wird an Hand der experimentellen Angaben von G. V. Schulz gezeigt, daß die osmotischen Messungen dieses Autors fehlerhaft und zur Berechnung der Verdünnungswärme und Verdünnungsentropie unbrauchbar sind" (Z. physik. Chem. Abt. B **44**, 392, 1939).

Die dritte Arbeit des chemischen Teiles behandelt in knapper Form das hochinteressante Gebiet eukolloider = makromolekularer Säuren und Basen. Der Verf. W. Kern kennt dieses Gebiet aus eigenen sehr sorgfältigen experimentellen Arbeiten besonders gut, und die Darstellung ist demgemäß viel überzeugender als z. B. in dem vorangehenden Artikel von Schulz. Es gibt in dem kurzen Aufsatz allerlei kolloidchemische Delikatessen, wie z. B. die Abnahme der spezifischen Viskosität mit steigender Konzentration bei einem Polyäthylenimin (S. 67) usw.

Ausgezeichnet gefallen hat dem Berichterstatter schließlich der vierte Artikel des Chemischen Teils von E. Dreher über die Chemie der Phenoplaste. Hier zeigt sich eine vernünftige, nicht über das Ziel hinaus schießende Verwendung der neueren chemischen Erkenntnisse an eukolloiden = makromolekularen Stoffen, und zum Schluß finden sich folgende sehr beachtenswerte Sätze: Die in dem Artikel wiedergegebenen Konstitutionsformeln „berücksichtigen allerdings nur die Hauptvalenzbindungen und veranschaulichen nur die damit im Zusammenhang stehenden Eigenschaften, während in ihnen die Nebenvalenzkräfte, die bei diesen polaren hochmolekularen Verbindungen ohne Zweifel recht einflußreich sind, nicht dargestellt werden konnten. Die Verhältnisse sind hier ganz gleich wie bei allen anderen makromolekularen Verbindungen. Den Feinbau der Phenoplaste noch genauer kennenzulernen, ist ohne Zuhilfenahme physikalisch-chemischer Untersuchungsmethoden nicht möglich, denn nur durch sie können die intermolekularen Kräfte, die im Aufbau makromolekularer Stoffe eine nicht zu unterschätzende Rolle spielen, besser aufgeklärt und erkannt werden" (Sperrdruck von Wo. O.). Diese Sätze möchte der Berichterstatter Wort für Wort unterschreiben und mit dieser Zustimmung zugleich auch zeigen, in welcher Richtung der Kolloidchemiker mit dem Organiker völlig einig geht.

Zusammenfassend kann der Berichterstatter das vorliegende Buch in seinem technischen und physikalischen Teil vorbehaltlos und mit Überzeugung empfehlen, während gegenüber seinem chemischen Teil die vorgebrachten Bedenken und Einschränkungen zu machen sind. Es würde dem Unternehmen zweifellos förderlich sein, wenn in den folgenden Bänden der Mitarbeiterkreis des Chemischen Teiles wesentlich erweitert werden würde.

Wo. Ostwald (Leipzig).

Optische Messungen des Chemikers und des Mediziners. Von Dr. Fritz Löwe, Abteilungsvorsteher im Zeisswerk, Jena. 3. erweiterte und neubearb. Auflage. (Technische Fortschrittsberichte, Bd. 6, herausgegeben von Prof. Dr. B. Rassow-Leipzig.) XIV, 256 Seiten mit 95 Abbildungen und 4 Spektraltafeln. (Dresden und Leipzig 1939, Theodor Steinkopff.) Preis brosch. RM 9.—, geb. RM 10.—.

Die Neuauflage stellt entsprechend der großen Ausbreitung der optischen Untersuchungsverfahren und ihrer fortschreitenden Verfeinerung eine völlige Neubearbeitung dar: Es sind die neuen Ergebnisse der Forschung auf dem optischen Untersuchungsgebiet ebenso wie ihre neuen Anwendungen in der gründlichen, auf das Wesentliche und Brauchbare gerichteten Art des Verf. behandelt, die Literaturübersichten sind erweitert und vor allem sachlich unterteilt. Aber auch die Grundlagen der Methoden, die Konstruktion der Apparate und die Meßverfahren sind wie in den früheren Auflagen in der eingehenden, das Grundsätzliche besonders betonenden, lehrhaften Darstellungsweise des Verf. bearbeitet. So ist auch die dritte Auflage als Lehr- und Hilfsbuch im Forschungsinstitut und Untersuchungslaboratorium unentbehrlich. — Behandelt werden folgende Verfahren, einschließlich ihrer physikalischen Begründung: Angewandte Spektroskopie (Absorption, Emissions-Spektralanalyse), Photometrie (Helligkeits- und Farbmessung, Trübungs-, Nebelmessungen), Refraktometrie, Interferometrie. Zahlreiche Abbildungen von Apparaten, ihres Aufbaus oder ihrer Schaltung, und viele Tabellen mit Meßergebnissen ergänzen die theoretischen Ausführungen und machen das Werk besonders auch für die Benutzung beim praktischen Gebrauch der Verfahren unentbehrlich. Walther Gerlach (München).

Technisch verwendbare Emulsionen. Auf Grund der deutschen und ausländischen Patentliteratur. Bearbeitet von Dr. Curt Philipp. Zweite erweiterte und neubearbeitete Auflage in zwei Bänden. Bd. II: „Technische Emulsionen in verschiedenen Industriezweigen, ihre Herstellung und Verwendung." 895 Seiten. (Berlin 1939, Allgemeiner Industrie-Verlag Knorre & Co., K. G.) Preis geb. RM 36.—.

Als Ergebnis der Bemühung, die bereits 1928 erschienene Patentsammlung von Aladin: „Technisch verwendbare Emulsionen" auf den neuesten Stand zu bringen, liegen zwei vom Verlag gut ausgestattete Bände vor, von denen der erste die bituminösen Emulsionen, der vorliegende zweite die anderen technischen Emulsionen behandelt. Dieser Band ist sehr übersichtlich in Gruppen der verschiedenen Industriezweige aufgeteilt. Die einzelnen Patentreferate sind kurz und klar und zur schnellen Unterrichtung geeignet. Autoren-, Sach- (173 Seiten!) und Nummernregister sorgen für leichtes Auffinden. Den einzelnen Gruppen sind kurze Einleitungen vorausgeschickt.

Leider läßt das Buch jedoch eine ganze Reihe Wünsche offen. Zunächst geht der Inhalt weit über das Gebiet seines Titels hinaus. Viele Patente betreffen lediglich Suspensionen, kolloide Lösungen, Herstellung von synthetischen Fettsäuren (25 Seiten!), Anwendung von reinen Netzmitteln oder Weichmachern usw. auf Textilien, Darstellung grenzflächenaktiver Stoffe, Lösungsvermittler und Gebiete wie Aufbereitung von Altpapier, Saatgutbeizen, Schaumlöschverfahren mit vielen Patenten, die mit Emulsionen nichts zu tun haben. Um aus diesem weiten Rahmen die das Thema, nämlich Emulsionen, betreffenden Patente herauszusuchen, bedarf es einer besonderen Arbeit. Photographische „Emulsionen" konnte der Verf. aus Platzmangel nicht aufnehmen, glücklicherweise, denn den Suspensionen ist das Buch ja nicht gewidmet. Anderseits sind so interessante, einschlägige Gebiete wie Milch, Butter, Margarine, Latex „aus Platzmangel" nicht behandelt.

Jedem Kapitel des Buches ist eine Einführung vorausgestellt, die vielfach nicht etwa die Rolle der Emulsionen in dem betreffenden Industriezweig, sondern ganz allgemein einige Arbeitsvorgänge beschreibt. Zum Beispiel ist fast eine ganze Seite der Wasserenthärtung (S. 333), den Arten der Stoffimprägnierung (S. 412), den Farben (S. 437), Lacken und Rostschutzanstrichen (S. 443, 451) vorbehalten. Die den Emul-

sionen selbst gewidmeten Ausführungen müssen öfter als nicht glücklich, zum Teil sogar als unrichtig bezeichnet werden. Hierfür nur zwei Beispiele: „Aerosole sind Dispersionen bzw. Emulsionen fester bzw. flüssiger Körper in Gasen ...“ oder „Schäume sind Emulsionen, deren disperse Phase ein Gas ist ...“ (S. 158). Unter anderem vermißt man bei den Lezithinemulsionen die Angabe des Hauptverwendungsgebietes, nämlich der Margarineherstellung (S. 309).

Bei den Patenten wäre unbedingt zu empfehlen, neben der Nummer des Ursprungslandes auch die Nummern der Auslandsanmeldungen anzuführen (vgl. z. B. die bekannte Sammlung Friedländer), jedoch unter Verzicht auf überflüssige Wiederholung wie bei Nr. 1665—1669. Die deutschen wie die ausländischen Patente, welche Emulsionen betreffen — die anderen wurden nicht geprüft — sind keineswegs vollständig aufgeführt, so daß dem Benutzer des Buches ein anderweitiges Nachsuchen nicht erspart ist. Hinsichtlich der zeitlichen Erfassung der Patente sei bemerkt, daß die französischen Patente — nur diese wurden geprüft — bis Mitte 1937 berücksichtigt sind, also etwa 2 Jahre vor Erscheinen des Buches.

Die vorangestellte „Bibliographie“ läßt die 3. Auflage des „Clayton“ (London 1935) vermissen. Die angeführte deutsche Übersetzung von 1924 ist veraltet. Auch W. Schindler, „Die Grundlagen des Fettlickerns“ (Leipzig 1928), sollte genannt werden.

Wie wertvoll wäre eine zuverlässige Bearbeitung des Themas gewesen! Schrader (Essen).

Photowiderstände. Von Prof. Dr. Hans Thirring und Ing. Otto Paul Fuchs-Wien. VIII, 186 Seiten mit 140 Abbildungen. (Leipzig 1939, Verlag Johann Ambrosius Barth.) Preis kart. RM 15.—.

Die Verff. haben sich zur Aufgabe gestellt, in ihrem Buche nicht nur eine referierende Übersicht über die vorhandene Literatur auf dem Gebiete der Photowiderstände zu geben, sondern insbesondere über ihre eigenen praktischen Erfahrungen zusammenfassend zu berichten. Man findet daher eingehende Angaben über die Herstellung von Photowiderständen sowie über die Fragen ihrer Anpassung an Verstärker und deren Konstruktion. Der Abschnitt über die Anwendungen in der Praxis ist mit einem Sechstel des Gesamtumfanges des Buches etwas schlecht weggekommen, insonderheit findet der Chemiker darin wenig Anregung. Das Buch wird aber jedem Wissenschaftler hochwillkommen sein, der selbst experimentell mit Photowiderständen arbeiten will, erspart es ihm doch die Zeit, sich mühselig eigene Erfahrungen zu sammeln. Teichmann (Dresden/Berlin).

Die Photoelemente und ihre Anwendung. Von Dr. Bruno Lange-Berlin. 2. Teil: Technische Anwendung. 2. verbesserte Auflage. Mit einem Geleitwort von Prof. Dr. Hans Thirring. VIII, 110 Seiten, mit 80 Abbildungen. (Leipzig 1940, Johann Ambrosius Barth.) Preis kart. RM 6.75.

Der zweite Teil des Buches von B. Lange über die Photoelemente und ihre Anwendung, der sich insbesondere mit deren technischer Anwendung befaßt, liegt nach vier Jahren in zweiter Auflage vor. Der Verf. hat es verstanden, dem Buche den Charakter einer kurzen Übersicht zu wahren, obwohl ihn die Erweiterung der Anwendungsgebiete, welche die Photoelemente erfahren haben, zu einer Umfangsvermehrung zwang. Den Chemiker werden besonders die neu aufgenommenen Ausführungen über das Reagenzglas-Kolorimeter interessieren, das sehr leicht Reihenuntersuchungen vorzunehmen gestattet, z. B. Bestimmung des Phosphorsäuregehaltes in Gegenwart von Si, Fe, Arsenik und Nitraten oder Nitratbestimmungen mit Nessler's Reagens usf. So scheint die Neuauflage durchaus berufen, zu den alten Freunden des Lange'schen Werkes neue hinzuzuwerben. Jedem, der sich für die Meßtechnik und Anwendungsmöglichkeiten von Photoelementen interessiert, kann daher das vorliegende Buch als zuverlässiger Leitfaden empfohlen werden. Teichmann (Dresden/Berlin).

Elektrolytische Wanderung in flüssigen und festen Metallen. Von Dr. Karl Ernst Schwarz. VII, 95 Seiten mit 52 Abbildungen. (Leipzig 1940, Verlag Joh. Ambr. Barth.) Preis kart. RM 9.60.

Die Untersuchungen über die elektrolytische Wanderung in Metallschmelzen sind durch die Arbeiten der letzten 20 Jahre zu einem gewissen Abschluß gelangt. Anders dagegen bei den festen Legierungen. Hier handelt es sich um etwas durchaus Neuartiges und zunächst Ungewohntes, das auch der theoretischen Durchdringung noch nicht vollkommen zugänglich gemacht worden ist. Der Referent entsinnt sich noch des Aufsehens, das die Arbeit von Seith und Kubaschewski über die Wanderung des Kohlenstoffs im Eisen unter dem Einfluß eines angelegten Gleichstromes bei ihrer ersten Mitteilung erregte. Inzwischen sind andere Beispiele dazugekommen, und die gegenwärtige Sachlage läßt es angebracht erscheinen, das Material zu sichten und die Zusammenhänge aufzuzeigen.

Der Verf. hat neben einer rein phänomenologischen Aufzählung des Tatsachenmaterials eine theoretische Behandlung der Wanderungserscheinungen in metallischen Systemen angestrebt und auch erreicht. Dabei kam ihm seine eigene große Erfahrung auf diesem Gebiete sehr zustatten, man spürt ständig diese experimentell begründete Vertrautheit des Autors mit dem Stoff, die die ganze Darstellung aus einem Guß erscheinen läßt. Das Büchlein wird nicht nur dem auf gleichem Gebiete tätigen Fachgenossen Anregungen vermitteln. Fr. Weibke (Stuttgart).

Kautschuk und verwandte Stoffe. Bearbeitet von Dr. S. Boström, Dr. K. Lange, Dr. H. Schmidt und Dr. P. Stöcklin. 521 Seiten mit 314 Abbildungen und vielen Tabellen. (Berlin 1939, Union deutsche Verlagsgesellschaft, Roth & Co.) Preis geb. RM 80.—.

Im gleichen Verlage, in welchem vor einigen Jahren das zweibändige Werk „Handbuch der gesamten Kautschuk-Technologie“ von E. A. Hauser erschien, kam eben das obige Buch heraus, welches eine gedrängte Kautschuk-Technologie darstellt, unter Berücksichtigung der synthetischen Kautschuke und der thermoplastischen Stoffe.

Die kleine Zahl der Bearbeiter, die durchwegs in der Praxis stehen, bürgt für eine wohltuende Einheitlichkeit in der Bearbeitung des Stoffes, die bei größeren Sammelwerken meist vermißt wird.

Nach einem einleitenden Abschnitt folgt eine kurze Besprechung der Gewinnung sowie der wichtigsten chemischen und physikalischen Eigenschaften des Rohkautschuks und einiger verwandter Naturstoffe. Ihm folgen die wichtigsten Kautschukderivate, unter welchen die Sauerstoff-Verbindungen des Kautschuks (z. B. Rubbone) einen breiteren Raum einnehmen.

Der für den modernen Kautschuk- und Kolloidchemiker interessanteste Abschnitt behandelt die synthetischen, kautschukartigen Produkte (echte,

vulkanisierbare Kunstkautschuke) sowie Thio- und Thermoplaste (Bearbeiter Dr. P. Stöcklin, I. G. Farbenindustrie A. G., Leverkusen).

Diesem Abschnitt entspricht ein technologischer, der durch zahlreiche graphische Darstellungen und Tabellen erläutert ist.

Es werden behandelt:

Die Butadien-Na- und Emulsions-Misch-Polymerisate, die Wirkung verschiedener Erweichertypen sowie der Einfluß verschiedener Ruß-Sorten, Beschleuniger und Alterungsschutzmittel. Es folgen Neopren und Thioplaste (Perdurene), die Gruppe der Thermoplaste (Polyakrylsäureester, Oppanole und Igelite) und schließlich Polyvinylalkohol und Povimal, welche zufolge ihres hydrophilen Charakters zur Herstellung benzin- und benzolbeständiger Mischungen benutzt werden.

Im folgenden Abschnitt werden kurz die Kautschuk-Regeneration, die Zusatzstoffe für Kautschukmischungen sowie Alterungs- und Lichtschutzmittel besprochen, während der 3. Abschnitt Grundsätzliches über Mischungsaufbau, der 4. über Heiß- und Kaltvulkanisation bringt.

Die von Boström und Lange bearbeiteten, umfangreichsten Abschnitte 5 und 6 sind der eigentlichen Bearbeitungstechnik (Maschinen und Herstellungsverfahren) gewidmet, während sich der 7. mit der unmittelbaren Verarbeitung des Kautschuk-Latex beschäftigt, wobei überall der neueste Stand von Wissenschaft und Praxis Berücksichtigung findet. Im letzten Abschnitt wird eine kurze Darstellung der chemischen und mechanisch-technologischen Kautschukprüfung gegeben (Dr. H. Schmidt). Einige Umrechnungstabellen sowie ein Namen- und Stichwortverzeichnis ergänzen das wohlgelungene Buch, das dem jungen Kautschuk-Techniker als Führer, dem älteren Fachmann als Berater, insbesondere auf dem neuen Gebiet der synthetischen Kautschuk-Kunststoffe dienen kann.

Illustration und Ausstattung des Buches entsprechen denen der eingangs erwähnten Kautschuk-Technologie. D. J. Kirchhof (Mannheim-Rheinau).

6 Vorträge über „Zerstörungsfreie Prüfverfahren", „Beständigkeit metallischer Werkstoffe gegenüber Chlorwasserstoff" und „Korrosion durch Gase in der chemischen Technik und ihre Verhütung." Dechema-Monographien 103—108, Band 11, 132 Seiten. (Verlag Chemie, G.m.b.H., Berlin 1939.) Preis brosch. RM 5.—.

Durch die vorliegenden Monographien der Dechema, Band 11, werden wiederum wertvolle Beiträge des betreffenden Gebietes geliefert. Außer den genannten Themen (Verf. O. Vaupel und E. Rabald) werden behandelt:

K. Fischbeck: „Über die Grundlagen der Reaktionen zwischen Gasen und Metallen." W. Baukloh: „Einwirkung von Wasserstoff auf Metalle." J. Schiffler und E. Baerlecken: „Korrosion durch Gase bei den besonderen Bedingungen der chemischen Synthesen". N. Christmann: „Neuzeitliche Herstellung ortsfester und beweglicher Druckgasbehälter und deren Verhalten gegenüber verflüssigten und verdichteten Gasen."

Die Zusammenstellung dieser Vorträge bietet wiederum dem interessierten Fachmann eine vorzügliche Darstellung des heutigen Standes der betreffenden Gebiete und ist geeignet, wertvolle Anregungen für die Weiterarbeit zu liefern

Friedrich Müller (Dresden).

Glas. Von Dr. Hermann Thiene, Abteilungsvorsteher im Glaswerk Schott & Genossen, Jena. Zweiter Band. IV, 755 Seiten mit 320 Abbildungen im Text. (Jena 1939, Verlag Gustav Fischer.) Preis brosch. RM 50.—, geb. RM 52.—.

Nach einer Pause von 8 Jahren ist nunmehr der 2. Band dieses ansehnlichen Werkes herausgekommen, dem seinerzeit (1931) bei Besprechung des ersten Teiles mit großer Erwartung entgegengesehen wurde. Die zeitliche Unterbrechung ist allerdings unerwartet groß, und es darf nicht verkannt werden, daß die in der Zwischenzeit erschienenen „Glastechnischen Tabellen" von Pirani, Eitel und Scheel manches von dem Material bergen, was sich sonst erstmalig im Thiene'schen Werk gesammelt fände. Wer weiß, welche äußeren Ursachen zu dieser Verzögerung beigetragen haben!

Den Hauptumfang des 2. Bandes nimmt das über 400 Seiten umfassende Kapitel: „Chemische Eigenschaften" ein; es behandelt das Verhalten der Gläser gegen Gase, gegen Wasser unter verschiedensten Bedingungen und gegen andere chemische Agentien. Hier dürfte wohl alles zusammengetragen und kritisch geordnet sein, was von Anbeginn der Korrosionsuntersuchungen bis heute am chemischen Angriff der Gläser untersucht worden ist, unter besonderer Hervorhebung der jeweils angewandten und der heute als offiziell erklärten Untersuchungsmethoden.

Darauf folgt das Schlußkapitel „Einteilung der Gläser" mit den Untergruppen: Flachglas, Hohlglas, optisches Glas. Jedem dieser Unterabschnitte sind verhältnismäßig kurze, aber den derzeitigen Stand der Technik treffend umreißende und durch gute Abbildungen unterstützte Übersichten über die Herstellungsweise (Formgebung) in den betreffenden Fabrikationszweigen vorangestellt, während das Hauptgewicht auf den ausführlichen Zusammenstellungen von der Zusammensetzung der hierunter fallenden Gläser liegt.

Das seinerzeit im 1. Band vermißte, zum fruchtbaren Gebrauch notwendige Literaturregister reiht sich, über beide Bände erstreckt, an den Schluß dieses 2. Bandes an und nimmt den Raum von fast 100 Seiten ein; an dieses schließen sich das Namen- und Sachverzeichnis, ebenfalls für beide Bände, an.

Das Gesamtwerk liegt nunmehr vollendet vor; es erfüllt alle durch seinen ersten Teil erweckten Erwartungen und ist berufen, auf lange Sicht ein Standwerk für die technische Glaswissenschaft zu sein.

Zum Schluß möchte Ref. nur einen kleinen Schönheitsfehler aufzeigen, der den ganzen zweiten Band durchzieht: die irrtümliche Schreibweise des Namens einer der Klassiker der Glasforschung, F. Foerster.

H. Menzel (Dresden).

Die Glasfaser. Glaswatte und Glaswolle in Haus, Gewerbe und Industrie. Von Dr.-Ing. W. Oellerich. 485 Seiten mit 51 Abbildungen. (Düsseldorf 1939, Glasfaser Gesellschaft m. b. H.) Ohne Preisangabe.

Das zuerst benutzte Spinnverfahren, bei welchem ein Arbeiter aus erhitzten Glasstäben Fäden von 30 bis 10 μ Dicke auszog, war zu kostspielig. Ein Wendepunkt trat ein, als es gelang, dünnflüssiges Glas durch Düsen aus dem Ofen zu ziehen. Die Gesellschaft in Berg.-Gladbach bildet den Faden durch Schleuderwirkung einer raschlaufenden Scheibe. F. Heye in Gerresheim benützt die Zerblasung des aus den Düsen des Glasofens austretenden Glasstroms mit Hilfe von Druckluft oder Dampf. Das

kleine Buch zeigt die vielfache Verwendbarkeit der „Gerrix-Glaswolle" zum Wärmeschutz und zur Schalldämpfung. In der Landwirtschaft benutzt man neuerdings die Glasfaser als Kälteschutz für Frühkartoffeln. In Mattenform wird sie zum Bedecken von Frühbeetkästen verwendet. Gewissermaßen als Ersatz einer Schneedecke. R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Nomogramme zum Mineralbestimmen mit Röntgenstrahlen. Von Dr. phil. habil. Martin Mehmel-Rostock, Teil I (13 Tafeln). Mit einem Sonderdruck: Datensammlung zum Mineralbestimmen mit Röntgenstrahlen. Teil I, S. 91—118 aus „Fortschritte der Mineralogie, Kristallographie und Petrographie" Bd. 23, Teil 2. (Berlin 1939, Verlag der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft.) Preis RM 5.—.

Bei der Untersuchung von Mineralien und Mineralaggregaten, deren Einzelkorngrößen auf 1 μ und darunter gehen, versagen die üblichen optischen Methoden und müssen durch röntgenographische Methoden (Pulverdiagramme) ersetzt werden.

Zur leichteren und schnelleren Diagnostizierung derartiger Debyeogramme gibt M. Mehmel, der langjährige Mitarbeiter des Sedimentpetrographen C. Correns, im Verlag der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft eine Datensammlung, verbunden mit einem Atlas von Nomogrammen der einzelnen Mineralien, heraus.

Die Datensammlung enthält die notwendigsten physikalischen und geometrischen Konstanten des betreffenden Minerals sowie für jedes Mineral eine Tabelle, aus der Netzebenenabstände, Intensitäten und die logsin α-Werte für die $Cu K_\alpha$-, $Fe K_\alpha$- und $Cr K_\alpha$-Strahlung des Pulverdiagramms hervorgehen.

Die Nomogramme, d. h. die Interferenzbilder selbst, mit den Logarithmen der sin α-Werte als Abszisse und den zugehörigen, in 7 Stufen geschätzten Intensitäten als Ordinate, werden in dem Atlas für jedes Mineral und für jede der 3 angegebenen Strahlungen auf einer besonderen Karte gebrauchsfertig geliefert.

In der vorliegenden ersten Serie werden die folgenden, besonders bei der Untersuchung von Tonen und tonigen Sedimenten wichtigen Mineralien besprochen: Tiefquarz, Diaspor, Hydrargillit, Boehmit, Steinsalz, Kalkspat, Aragonit, Dolomit, Augit, Hornblende, Glimmer, Glaukonit, Kaolinit, Halloysit, Metahalloysit, Montmorillonit, Feldspat.

Die weiteren zur Veröffentlichung gelangenden Serien werden in die mit der ersten Serie gelieferte Mappe eingeordnet. E. Rimann (Dresden).

Wärmewirtschaft in der Zuckerindustrie. Von Dipl.-Ing. Karl Schiebl. Mit einem Beitrag von Prof. Dr.-Ing. F. Bošnjaković - Zagreb (Agram) über Zucker-Wasser-Diagramme und ihre Anwendung. 2. völlig neubearbeitete Auflage. XXI, 178 Seiten, mit 83 Abb., 50 Zahlentafeln und 1 Mollier ix-Diagramm. [Bd. 2 der Sammlung „Wärmelehre und Wärmewirtschaft".] (Dresden und Leipzig 1939, Theodor Steinkopff.) Preis brosch. RM 12,50, geb. RM 14,—.

Es ist sehr zu begrüßen, daß gerade zu einer Zeit der wirtschaftlichen Anspannung aller Kräfte des deutschen Volkes die zweite Auflage des vorliegenden Buches erschien. Denn mit einer gesteigerten Überwachung und Durchforschung der chemischen Vorgänge bei der Gewinnung des Rübenzuckers muß eine genauestens geregelte Kraft- und Wärmewirtschaft Hand in Hand gehen, um sowohl die Produktionskosten zu senken wie auch die Menge der benötigten Hilfsstoffe (z. B. die Kohle) und die Anzahl der Arbeitskräfte zu verringern.

Nachdem über die grundlegenden Fragen der Wärmewirtschaft heute zumeist eine einheitliche Auffassung herrscht und auch praktische Vorschläge des Verf. in der Zuckerindustrie angenommen worden sind, war Schiebl bei Abfassung der zweiten Auflage seines Buches bemüht, vor allem klar zu zeigen, wie man zu einem niedrigen Wärmeverbrauch kommen kann und welche oberen Grenzwerte bereits heute erreicht werden konnten. Die zweite Auflage hat daher eine völlige Neubearbeitung erfahren, indem Unwesentliches gestrichen, inzwischen allgemein anerkannte Anschauungen und Einrichtungen kürzer dargestellt, dafür aber neuere Anschauungen und Vorschläge wesentlich schärfer herausgearbeitet und kritisch betrachtet werden. Schiebl will dabei mehr der Praxis als der theoretischen Auseinandersetzung dienen. Das Zahlenmaterial ist auf den neuesten Stand gebracht worden. Auch die schematischen Skizzen und Kurvenbilder wurden überarbeitet und haben an anschaulicher Klarheit gewonnen.

Nach einem kurzen Überblick über Geschichte und Fabrikationsgang der Rübenzuckerindustrie bringt der Verf. als anerkennenswerte Verbesserung gegenüber der ersten Auflage einen kurzen, aber sehr klaren Überblick der Grundbegriffe für wärmetechnische Rechnungen. Dem mehr chemisch durchgebildeten Leser wird hierdurch ein schnelles Verständnis ermöglicht. Es folgen dann dampftechnische Betrachtungen der einzelnen Stufen der Zuckerfabrikation, wie Auslaugung, Anwärmen, Verdampfen, Verkochen einschließlich des Dampfverbrauches für Trocknungsanlagen und Krafterzeugung.

Im zweiten Teil werden das Dampfnetz und die mit der Dampferzeugung zusammenhängenden Fragen (z. B. Kohlenverbrauch, Wärmespeicher, Dampfregler, Brüdendampfverdichtung, Kesselspeisewasser) näher besprochen. Ein besonderes Kapitel erörtert Möglichkeiten und Grenzen für die Senkung des Dampfverbrauches in Zuckerfabriken. Für den Dampf-, Wärme- und Kohlenverbrauch von Rohzuckerfabriken, Weißzuckerbetrieben und Raffinerien werden Beispiele angeführt und Richtzahlen gegeben.

Das Buch bringt als Anhang eine sehr interessante Betrachtung von Prof. Bošnjaković (Zagreb) über ein von ihm entworfenes Mollier'sches ix-Diagramm für Mehrstoffgemische in der Form für Zuckerlösungen und seine praktische Anwendung. Mit Hilfe dieses Diagrammes ist es möglich, die Wärmevorgänge beim Anwärmen, Auslaugen, Drosseln, Regeln, Verdampfen und Verkochen zu verfolgen und z. B. eine gewünschte Verdampfanlage rein theoretisch auszumitteln. Damit ist dem Zuckertechniker ein weiteres praktisches Hilfsmittel in die Hand gegeben.

Das Buch, welches wiederum in der bekannten Sammlung „Wärmelehre und Wärmewirtschaft" des Verlages Theodor Steinkopff erschienen ist, stellt mithin eine wesentliche Bereicherung des zuckertechnischen Schrifttums dar. Darüber hinaus aber werden es auch Fachleute verwandter Industrien, die gleichfalls an Verdampfungsfragen interessiert sind (z. B. Stärkeindustrie, Sirupfabriken usw.) gern zu Rate ziehen. Die drucktechnische Ausstattung und die klare Wiedergabe der zahlreichen Abbildungen wurde vom Verlag in mustergültiger Weise besorgt.

W. Dörfeldt (Berlin).

Verein der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure. Jahresbericht 1938. — Carl Gustav Schwalbe-Gedenkschrift. 251 Seiten mit vielen Abbildungen. (Berlin 1939, Otto Elsner Verlagsges.) Ohne Preisangabe.

H. Wenzl, der ehemalige Mitarbeiter und wissenschaftliche Erbe dieses ersten Vertreters der Faserforschung an einer deutschen technischen Hochschule (1902) würdigt auch die kolloidchemischen Leistungen seines Meisters. Schwalbe führte die Bestimmung des Quellungsvermögens der Fasern ein. Das führte ihn auch zu wichtigen Untersuchungen über das Trocknen und Altern sowie über das Wesen des Zellstoffschleims.

Von Schwalbe begonnene Untersuchungen über die Eignung anderer Holzarten zur Herstellung von Zellstoff und Papier werden in dieser Festschrift von G. Clem, E. Schmidt und G. Jayme fortgesetzt. F. Freudenberg bringt wieder Neues über Lignin. Auch kolloidchemisch bedeutsam ist die letzte Entwicklung der Vorstellungen über den Aufbau der pflanzlichen Zellmembran in der Vorstellung von K. Heß. Neue Untersuchungsverfahren von Zellstoffen bringen W. Brecht und H. Pfretzschner. Trotz der hauptsächlichen Bestimmung des Chemischen bei der Viskosereifung schimmert auch in den beiden Aufsätzen von W. Vieweg und W. Klauditz die Kolloidchemie durch.

R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Kunstseide- und Zellwolle-Taschenbuch. 7. neubearbeitete und erweiterte Aufl. 597 Seiten. (Berlin 1939, Finanz-Verlag G. m. b. H.) Preis geb. RM 15.—.

Der inzwischen verstorbene Prof. P. Krais besprach das Buch zum letztenmal in Kolloid-Z. **81** (1937). Nun liegt inzwischen eine neue, die siebente erweiterte Auflage vor.

Unter besonderer Berücksichtigung der Chemo-Technik des neuesten Standes auf den Gebieten der Veredelung und Verarbeitung dieser heute mehr denn je wichtigen Textilien erteilt das Buch lückenlosen Aufschluß über das Wesen und die Entwicklung der einschlägigen Großindustrie und über die mit ihr fortdauernd anwachsende Veredelungs- und Verarbeitungsindustrie. Das „Kunstseiden- und Zellwolle-Taschenbuch" dürfte für jeden, der, sei es technisch oder wirtschaftlich, mit Kunstseide und Zellwolle sich befaßt, eine vorzügliche Informationsquelle bedeuten.

... ff

Die Sulfitzellstoff-Ablauge und ihre Verwertung. Von Ing. Hans Vogel. (Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, herausgegeben von Prof. Dr. R. Pummerer-Erlangen, Neue Folge Heft 43.) 73 Seiten mit 1 Abbildung und 5 Tabellen. (Stuttgart 1939, Verlag Ferdinand Enke.) Preis brosch. RM 6.—.

Für kein industrielles Abfallprodukt sind so zahlreiche Verwertungsmöglichkeiten bisher bekannt geworden als für die Sulfitzellstoffablauge; die meisten hiervon dürften jedoch nur Vorschläge geblieben sein. Seit den letzten Jahrzehnten scheint indes das Problem der rationellen Verwertung dieser Ablauge endgültig gelöst zu sein, da in einzelnen Industriegebieten, z. B. in der Leder- und Seifenfabrikation, ständig und mit gutem Erfolg von ihr Gebrauch gemacht wird. Dem Verf. ist es gelungen, das Gesamtgebiet der Chemie und Technologie der Sulfitzellstoffablauge in übersichtlicher Weise dem Leser zu vermitteln. Das empfehlenswerte Büchlein wird jedem, der sich mit diesem Abfallprodukt beschäftigt, von Nutzen sein und manche Anregung bieten.

E. J. Fischer (Berlin).

Boletin del Instituto de Medicina. Experimental para el estudio y tratamiento del cancer. Bd. 16 Nr. 50. Director: Prof. Angel H. Roffo. 205 Seiten mit 30, zum Teil farbigen Tafeln. (Buenos Aires 1939.) Ohne Preisangabe.

Wieder bringen A. H. Roffo und sein Mitarbeiter wichtige Beiträge zum Krebsproblem. Ein krebserzeugendes Benzpyren wurde aus Tabakteer gewonnen. — Die Sterole sind Körper, die nach L. M. Correa in ihrem Potentialzustand krebserzeugende Aktivität einschließen. — A. E. Roffo jr. berichtet über Fernwirkung von Metallen auf Gewebekulturen. — Auch eine Arbeit über die krebserzeugende Wirkung des Sonnenlichtes ist wieder da. — B. Luchetta berichtet über 22500 Versuche mit der Roffoschen Krebsreaktion. — Kurze deutsche Auszüge sind überall angehängt. R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Patent-Teil.

Aus der Patentabteilung des Deutschen Zellwollringes, e. V., Berlin.

Kunststoffe, insbesondere Fäden, Streifen, Bänder usw. aus hochpolymeren Gebilden.

Von Franz Steimmig.

(Eingegangen am 9. Februar 1940)

Vor etwas mehr als einem Jahre wurde die hiesige Textilwirtschaft in Aufregung versetzt durch die Nachricht über einen neuen Kunstfaden der Firma Dupont de Nemours & Co. in Wilmington, USA., Nylon genannt, welcher hinsichtlich Festigkeit, Elastizität, Färbbarkeit usw. alles bisher Dagewesene in den Schatten stellen würde. Es wurde auch bereits ein USA. P. genannt, welches die Verfahrensgrundlage für die Herstellung des neuen Textilstoffes darstellte.

Diese Nachrichten regten dazu an, die Patentlage auf dem Gebiete der Herstellung von Kunststoffen, insbesondere Fäden, Streifen, Bändern usw. aus hochpolymeren Gebilden besonders zu beleuchten, und es wurde das beim französischen Patentamt in Paris seit etwa 1930 vorgekommene Material über den Gegenstand gesammelt, da dort am ehesten eine einigermaßen erschöpfende Zusammenstellung der Schutzrechte im fraglichen Gebiet ermöglicht werden konnte.

Es zeigte sich, daß das angefallene Material in sechs Gruppen zusammenzufassen ist, nämlich in Kunststoffe, wie Fäden, Streifen, Bänder usw., aus Gemischen von Zelluloseverbindungen mit anderen

polymeren Substanzen, aus solchen von Albuminoiden und anderen Polymerisaten, aus verschiedenen Polymerisaten, wie Äthylenpolymeren, künstlichem Kautschuk oder Butadienpolymerisaten, ferner in Kunststoffe, wie Fäden, Streifen, Bänder usw., aus Aldehydharzen mit verschiedenen Zusätzen, ferner aus Vinylpolymerisaten und verwandten Verbindungen mit verschiedenen Zusätzen sowie schließlich in Kunststoffe aus Superpolyamiden bzw. Polyamiden.

Nach der französischen Patentschrift 681156 vom 16. Mai 1929 erfolgt die Herstellung von Kunstgespinsten aus Spinnlösungen, welche eine Mischung von Zellulosederivatlösungen und organischen, vollständig oder teilweise polymerisierten Verbindungen darstellen. Die polymerisierte Verbindung wird in einem geeigneten Zustand der Vorpolymerisation verwendet. Beide Bestandteile, nämlich das Zellulosederivat und die vorpolymerisierte Verbindung, werden in einem Lösungsmittel gelöst, in welchem der andere Bestandteil nicht notwendig löslich sein muß, jedoch soll die Mischung eine spinnfähige Lösung bilden.

Künstliche Gespinste, wie Fäden, Garne, Bänder, Gewebe usw., werden nach der französischen Patentschrift 702174 vom 25. August 1930 erhalten aus Lösungen von Zellulose oder Zellulosederivaten mit einer darin unlöslichen Substanz, z. B. einem Kondensationsprodukt des Harnstoffs oder Thioharnstoffs mit einer Diphenylbase. Diese Gespinste sind durch die Tatsache gekennzeichnet, daß sie die organischen Substanzen in größerer Menge enthalten, als sie in der Zellulose oder dem Zellulosederivat löslich sind. Außer den schon genannten Verbindungen verwendet man als organische Substanz das Azetylderivat einer Diaminodiphenylbase, wie beispielsweise das Diazetylbenzidin. Die mittlere Größe der Teilchen der organischen Substanz in den Gespinsten soll nicht größer als 0,006 mm und vorzugsweise unter 0,003 mm sein. Ein dazugehöriges Zusatzpatent 39028 vom 28. August 1930 betrifft die Herstellung von künstlichen Gespinsten usw. aus Zellulose oder Zellulosederivaten bzw. deren Lösungen, welche Harze enthalten, beispielsweise Phenol- oder Harnstoff-Formaldehyd-Harze. Die Arbeitsbedingungen nach diesem zusätzlichen Verfahren sind grundsätzlich dieselben wie nach dem Hauptpatent. Das Harz ist in der Spinnlösung unlöslich und muß infolgedessen in derselben in feinste Verteilung gebracht werden. Die vorgeschriebene Teilchengröße ist ebenso wie beim Verfahren nach dem Hauptpatent gewählt.

In der französischen Patentschrift 790849 vom 3. Juni 1935 ist ein Verfahren beschrieben, nach welchem künstliche Gespinste, wie Fäden, Bänder usw., aus Lösungen von Zellulosederivaten und einer äußerst biegsamen elastischen Substanz, wie z. B. synthetischem oder natürlichem Gummi oder einem Aldehydharz, gebildet werden. Der Gummianteil soll etwa 4—8 Proz., der Harzanteil etwa 10—20 Proz. vom Gewicht des Zellulosederivates ausmachen.

Die Herstellung von Kunststoffen mit einem erhöhten Färbvermögen aus hochpolymeren, den organischen Stoffen nahestehenden Verbindungen, insbesondere Zellulosederivaten, soll gemäß Franz. P. 797133 vom 31. Oktober 1935 dadurch erfolgen, daß man diesen Lösungen vorher synthetische Stoffe mit hohem Molekulargewicht hinzufügt, welche in Lösungsmitteln löslich und in Wasser schwer löslich oder unlöslich sind, basische Gruppen enthalten oder durch Reduktion, Hydrolyse oder Alkylierung in Stoffe übergeführt werden können, welche basischen Stickstoff aufweisen.

Gemäß der französischen Patentschrift 827155 vom 18. Januar 1938 erfolgt die Herstellung von Kunstfasern und ähnlichen Erzeugnissen aus organophilen Verbindungen mit hohem Polymerisationsgrad, insbesondere aus Zellulosederivaten, z. B. teilweise löslichen Äthern oder Estern der polymeren Kohlenhydrate oder deren Derivaten mit organischen Sulfosäuren oder Sulfamidsäuren unter Hinzufügung von synthetischen harzartigen Stoffen usw., mit Stickstoffgruppen und solchen mit alkylierendem Charakter, insbesondere Halogenverbindungen. Aus den Beispielen geht hervor, daß u. a. an Zellulosealkyläther gedacht ist, denen Amine, beispielsweise Äthylendiamin oder Pyridine und polymerisierende Stoffe, wie beispielsweise Polyvinylchlorazetat, zugefügt sind.

In der zweiten Gruppe der textilen Kunststoffe, nämlich denjenigen aus Albuminoiden und Zusätzen hergestellten, sind folgende Patentschriften bemerkenswert:

Filme oder Gespinste sollen nach der französischen Patentschrift 820047 vom 31. März 1937 aus biegsamen Eiweißstoffen als Verdampfungsprodukte einer wässerigen organischen Zeinlösung (Zein-Maiseiweiß), eines reaktiven Aldehyds und eines plastifizierenden Mittels gewonnen werden. Das plastifizierende Mittel darf ungefähr 20 Gewichtsprozent des Zeins betragen, und es wird als solches Dibutyltartrat oder das Monobutylphtalat oder Paratoluolmethylsulfonamid verwendet. Ein ganz ähnliches Verfahren enthält die französische Patentschrift 820049 vom 31. März 1937; nach dieser erfolgt die Herstellung plastischer Stoffe aus Zein mit Hilfe eines reaktiven Aldehyds, wie Formaldehyd oder Paraldehyd, und einem plastifizierenden Mittel, beispielsweise dem Ester einer Hydroxykarboxylsäure oder einem teilweise substituierten mehrwertigen Alkohol. Dieses plastifizierende Mittel wird vorzugsweise in Konzentrationen verwendet, die nicht beträchtlich über 20 Proz. des Zeingewichtes und vorzugsweise zwischen 10—20 Proz. desselben liegen.

Die Herstellung von Kunststoffen, wie Kunstfäden usw., aus Kasein- oder Proteinlösungen geschieht nach der französischen Patentschrift 823962 vom 6. Juli 1937 durch Spinnen in saure Fällbäder unter Zusatz von Härtungsmitteln, wie Formaldehyd usw., sowie durch anschließende Wässerung und Trocknung. Als Stoffe mit einer Gerbwirkung gegenüber den frisch hergestellten Kunststoffen verwendet man Kondensationsprodukte aus aromatischen Verbindungen oder Aldehyden, die man z. B. durch Sulfonierung aromatischer oder hydroaromatischer Verbindungen oder ihrer mit Sauerstoff behandelten aminierten oder chlorierten Derivate mit Formaldehyd oder anderen Aldehyden erhält. Auch setzt man dem Spinnbad Mono- oder Polysulfosäuren der aromatischen Kohlenwasserstoffe oder der hydroaromatischen Hydrokarbüre oder sauerstoffbehandelte Verbindungen zu, die von ihnen abgeleitet werden, oder ihre Verbindungen mit aliphatischen Alkoholen.

Stickstoffhaltige Textilfasern werden nach der französischen Patentschrift 827726 vom 11. Oktober 1937 durch Umwandlung von vegetabilischen oder animalischen stickstoffhaltigen Ausgangsmaterialien, wie Gelatine, Leim, Glutene, in eine koagulations-

fähige Masse sowie Verspinnen derselben erhalten, gegebenenfalls unter Zusatz von Zelluloselösungen und unter Hinzufügung von Phenolen zum Spinnbad.

Nach der französischen Patentschrift 830439 vom 29. November 1937 werden Kunststoffe, beispielsweise Kunstseide oder Kunstspinnfasern, aus Albuminoiden, insbesondere Kasein, erhalten, welchen aliphatische Amine, Aminosäuren sowie geringe Mengen Schwefelkohlenstoff zugesetzt werden, oder solche Stoffe, die durch Polymerisation oder Kondensation unlösliche Verbindungen ergeben.

Die französische Patentschrift 832347 vom 21. Januar 1938 betrifft die Herstellung von Kunstseidenfasern oder plastischen Massen aus Gemischen von pflanzlichem oder tierischem Kasein und Vinylverbindungen. Zu einer Lösung von Vinylazetat in Trichloräthylen fügt man eine kolloide Mischung hinzu, welche aus verdünnter Natronlauge und Kasein tierischen oder pflanzlichen Ursprungs besteht, und verknetet das Ganze. Es bildet sich eine ohne weiteres verspinnbare Masse, die sich zu geschmeidigen wasserdichten Fäden mit guter Festigkeit verformen läßt, welche in üblicher Weise gewaschen und gehärtet werden können. Als Reaktionsbeschleuniger können diesem Gemisch tierische oder pflanzliche Leime beigegeben werden.

Die nächste Gruppe umfaßt die Verwendung verschiedener polymerer Verbindungen zur Herstellung von Kunststoffen, insbesondere Fäden usw. daraus. Nach dem französischen Patent 687093 vom 21. Dezember 1929 ist die Herstellung von Kunstseidefäden, Garnen und Geweben gekennzeichnet durch die Verwendung eines Grundmaterials von Umformungsstoffen polymerisierter Butadienkohlenwasserstoffe oder des Gummis oder von Mischungen dieser Stoffe mit oder ohne Zusatz anderer Stoffe.

In der französischen Patentschrift 693921 vom 15. April 1930 ist sodann die Herstellung von Filmen, Bändern, Fäden, Kunstseide und Kunstwolle beschrieben, und zwar unter Verwendung von Polymerisations- und Kondensationsprodukten der Butadienkohlenwasserstoffe bei Anwesenheit von Lösungsmitteln. Außer einem derartigen Anspruch 1 ist noch ein Stoffanspruch auf die nach dem Verfahren der Erfindung herstellbaren Erzeugnisse sowie ihre industriellen Anwendungen vorhanden.

Die Herstellung von Streifen oder Fäden, die ganz oder teilweise aus Gummi oder Harzen bestehen, soll nach dem Franz. P. 701937 vom 13. September 1930 aus wässerigen Dispersionen dieser Stoffe durch Bildung eines Blattes oder Streifens und Zerschneiden desselben sowie nachträglichem Vulkanisieren erfolgen.

In der französischen Patentschrift 817374 vom 4. Februar 1937 ist die Herstellung fester oder halbfester Äthylenpolymerer und industrieller Erzeugnisse daraus beschrieben. Danach wird komprimiertes Äthylen bei Drucken von 500 bis 1200 Atmosphären Temperaturen von 100 bis 400° C ausreichend lange ausgesetzt, um die Polymerisation eines beträchtlichen Teiles des Äthylens zu bewirken. Während dieser Zeit ist darauf zu achten, daß die Gastemperatur nicht den kritischen Punkt erreicht, bei dem eine explosive Zersetzung des Äthylens erfolgt. Nach einer alternativen Herstellungsweise erwärmt man das Äthylen bei einem Druck von mehr als 500 Atmosphären mit einem geringen Anteil freien Sauerstoffs von nicht mehr als 50 Gewichtsprozent bei einer mäßig erhöhten Temperatur, die ausreicht, um die Reaktion einzuleiten. Es entstehen normalerweise feste oder halbfeste Äthylenpolymere, welche weiter verarbeitet werden können.

Die französische Patentschrift 822742 vom 7. Juni 1937 betrifft die Herstellung von Filmen, Fäden, Bändern usw. aus natürlichen und synthetischen Polymeren nach dem Fällbadverfahren. Erfindungsgemäß setzt man den polymeren Lösungen koagulationsbeschleunigende Substanzen, wie Säuren oder mono- oder polybasische Karboxyloxazide hinzu, welche gegebenenfalls auch dem Fällbad zugefügt werden können. Man verwendet saure Mischungen, welche die Koagulation beschleunigen.

Die Herstellung organischer Halogenverbindungen mit hohem Molekulargewicht und die Gewinnung industrieller Erzeugnisse daraus ist in der französischen Patentschrift 826614 vom 11. September 1937 beschrieben. Nach der Erfindung setzt man die normalerweise festen Äthylenpolymeren, die eine kleine Sauerstoffmenge enthalten können, der Einwirkung eines oder mehrerer Halogene oder Halogenverbindungen aus. Das Äthylenpolymere wird in einem gegenüber dem Halogen beständigen Medium gelöst oder aufgeschlämmt, z. B. in Essigsäure oder Tetrachlorkohlenstoff, und man bewirkt die Reaktion bei erhöhter Temperatur, z. B. über 50°.

Die nächste Gruppe der zu behandelnden Verfahren betrifft Kunststoffe, wie Fäden, Streifen, Bänder usw., aus Aldehydharzen mit oder ohne Zusätze. Nach der französischen Patentschrift 712005 vom 6. Juni 1930 werden Kunstgespinste mit Hilfe organischer Harze aus Harnstoff oder seinen Derivaten und Formaldehyd und seinen Derivaten gewonnen. Diese Stoffe können Verbindungen der hydrophilen Harze durch Substitution des Wassers der organischen Lösungsmittel in den wässerigen Lösungen der hydrophilen Harze sein. Die Verbindungen hydrophober Harze können auch durch Lösung der Harze in organischen Lösungsmitteln erhalten werden. Unbeeinflußt durch die Herstellungsweise der Verbindungen können letzteren zum Verspinnen verlangsamende, beschleunigende oder gelatinierende Mittel zugesetzt werden. Auch kann man den Formaldehydharnstofflösungen vor dem Verspinnen noch Zelluloseester oder -äther hinzufügen.

Nach der französischen Patentschrift 724345 vom 1. September 1931 erfolgt die Herstellung von Kunststoffen mit Hilfe des Kondensationsproduktes eines Ammoniakderivates der Kohlensäure usw. mit sogenanntem 2-Oxytrimethylen-1:3-Sulfid oder einem Derivat bzw. Polymerisationsprodukt dieser Verbindung sowie aus Derivaten dieser Kondensationsprodukte. Bei der Herstellung der Kunststoffe können Erweichungsmittel oder Elastizität erteilende Mittel oder kolloide Verbindungen oder zwei bzw. mehr ähnliche Agenzien in jedem Stadium der Herstellung des Erzeugnisses mit verwendet werden.

Kunstfasern aus Harzen werden nach der französischen Patentschrift 743463 vom 10. Januar 1933 hergestellt vermittels Pressens einer Lösung durch eine Spinndüse in ein Fällbad, so daß ein stark gequollener faseriger Körper erhalten wird, den man einer kräftigen Streckung unterwirft. Zweckmäßig wird der Faden außerdem nach einer mehrstufigen Streckung vor dem Aufwickeln einem Schwindprozeß unterworfen.

In der französischen Patentschrift 789410 vom 30. April 1935 ist die Herstellung von Gespinsten beschrieben, und zwar aus koagulierbaren Substanzen, z. B. Polymerisationsprodukten, wie Phenol- und Aldehydmischungen, oder gelatinartigen Substanzen mit Hilfe von organischen Säuren, Gasen, Dämpfen, Aldehyden usw. als Koagulations- bzw. Befestigungsmittel.

Das in der französischen Patentschrift 830606 vom 9. Dezember 1937 beschriebene Verfahren betrifft nicht unmittelbar die Herstellung von Textilien aus künstlichen Harzen usw., sondern die Erhöhung des Verschleißwiderstandes von Textilien gegen Reibung. Immerhin ist das Verfahren interessant genug, um im Rahmen der vorliegenden Zusammenstellung erwähnt zu werden, zumal sich der Stoffanspruch auf Erzeugnisse und besonders Fasern, Gespinste und Gewebe erstreckt, die durch das Verfahren und seine Abwandlungen hergestellt werden. Die Behandlung erfolgt in Anwesenheit von synthetischen Kondensationsprodukten, besonders der Kondensationsprodukte des Formaldehydharnstoffs, und ist dadurch gekennzeichnet, daß die Materialien mit einem natürlichen oder künstlichen Gummilatex oder einem ähnlichen Gummistoff vor, während oder nach der Imprägnierung mit dem synthetischen Kondensationsprodukt behandelt werden.

Der nächste Abschnitt umfaßt die Gewinnung von Kunststoffen, insbesondere Fäden, Streifen, Bänder usw., aus Vinylpolymerisaten mit oder ohne Zusätze. Den bedeutendsten Anteil an den Erfindungen auf diesem Gebiet besitzt die I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, welche sich durch die technische Entwicklung der sogenannten PC-Faser ein bedeutendes Verdienst auf dem Gebiet der Herstellung sogenannter vollsynthetischer Textilien erworben hat.

Die Herstellung von Fäden, Bändern usw. für medizinische Zwecke ist in der französischen Patentschrift 732895 vom 9. März 1932 beschrieben. Die Herstellung erfolgt aus polymerisiertem Vinylalkohol, insbesondere von hohem Polymerisationsgrad, gegebenenfalls unter Zusatz von Stoffen, welche die Resorptionsfähigkeit erhöhen oder die Durchlässigkeit gegenüber Licht oder Röntgenstrahlen begünstigen, auch zur Verwendung an Stelle von Baumwollfäden, Seidenfäden oder anderen Gespinsten. Man behandelt Lösungen von polymerisiertem Vinylalkohol nach ähnlichen Verfahren, wie sie bei der Herstellung von Kunstseide oder ähnlichen Erzeugnissen üblich sind. Auch fügt man dem Polyvinylalkohol Zusätze hinzu, welche ihn in geeigneter Weise verändern, wie z. B. erweichende Mittel, Füllstoffe, Farbstoffe, Salze, Zucker, organische Flüssigkeiten sowie insbesondere solche, welche die Verdampfung des Wassers beschleunigen.

In der französischen Patentschrift 738633 vom 14. Juni 1932 ist die Verformung von Kunstharzerzeugnissen, insbesondere der polymerisierten Vinylverbindungen, wie Polystyrol, oder der Akrylsäureester beschrieben. Sie erfolgt allein oder in Verbindung mit plastifizierenden Mitteln, von Zellulosederivaten mit oder ohne organische oder anorganische Füllmittel und insbesondere von Produkten, die unter Wärmeeinwirkung plastisch oder halbflüssig werden. Gegebenenfalls geschieht die Herstellung von Kunstseide aus diesen plastischen oder flüssigen Massen, insbesondere in Verbindung mit dem Ausstrecken, unter Umständen sogar nach dem Festwerden.

Die französische Nobel-Gesellschaft beansprucht in der französischen Patentschrift 751824 vom 23. April 1932 die Herstellung von Kunstfasern aus einem Kondensationsprodukt des Polyvinylalkohols mit aliphatischen Aldehyden, und zwar unter Zusatz von plastifizierenden und erweichenden Mitteln zu den Lösungen derselben. Das Kondensationsprodukt wird vollständig kalt hergestellt, und zwar in Gegenwart geringer Mengen von organischen Lösungsmitteln. Die stark saure Lösung wird entweder direkt in eine wässerige, evtl. alkalische Verbindungen enthaltende Flüssigkeit gesponnen, oder das in Wasser gefällte, gewaschene und getrocknete Kondensationsprodukt wird in geeigneten Lösungsmitteln gelöst und nach dem Trockenspinnverfahren verarbeitet.

Die Herstellung von Filmen oder Fäden aus Vinylharzlösungen, welche in bestimmter Weise abgeschieden und getrocknet werden und plastische Mittel oder Weichmachungsmittel enthalten, ist in der französischen Patentschrift 767093 vom 6. Januar 1934 beschrieben. Das zu verwendende Vinylharz soll beispielsweise aus einer gleichzeitigen Polymerisation des Vinylchlorids und des Vinylazetats entstehen. Angaben über die Zusammensetzung des Fällbades und dessen Temperatur sind vorhanden.

Gespinste aus Polymerisationsprodukten der Arylolefine, insbesondere des Polystyrols, des Trolytuls oder anderer analoger synthetischer Produkte sowie auch deren Gewinnung als Faser und die Verarbeitung derselben zu Gewebestreifen, Bändern, Schläuchen oder Garnen sowie die Verwendung dieser Produkte für Isolierstoffe und Schutzgeflechte sind in der französischen Patentschrift 786669 vom 4. März 1935 unter Schutz gestellt. Das Verfahren ist insbesondere auch dadurch gekennzeichnet, daß man aus warmen Polymerisationsprodukten Gespinste oder Bänder von geringen Abmessungen mit oder ohne Streckung gewinnt und diese Gespinste anschließend, und zwar sofort oder nach der Zerlegung in einen wollähnlichen Zustand, verspinnt oder zwirnt.

In der französischen Patentschrift 804915 vom 11. April 1936 ist die Herstellung von Fäden, Streifen, Filmen usw., besonders solchen mit Kunstseidecharakter, aus Polymerisationsprodukten der Olefine, Aryle und besonders des Polystyrols beschrieben. Die Herstellung erfolgt durch Pressen der geschmolzenen Massen durch feine Öffnungen bei entsprechend hohen Temperaturen und unter Strecken, wobei die entstandenen Fäden auf dem Wege zwischen der Spinndüse und der Spule noch einem zweiten Streckprozeß unterworfen werden.

Die Herstellung von Polyvinylharzen nach bestimmten Regeln und die Gewinnung von Filmen oder Fäden aus deren Lösungen mit nachfolgender Behandlung des Endproduktes mit Formaldehyd- und ähnlich wirkenden Dämpfen ist in der französischen Patentschrift 806466 vom 28. Dezember 1934 angegeben. Die Lösung des Polymerisats wird zur Gewinnung von Filmen oder Fäden in der Luft oder in einem Fällbad mit oder ohne vorhergehende Neutralisation des angewendeten Katalysators versponnen, diese zur Entfernung des Katalysators oder des Salzes gewaschen und nachher getrocknet.

In der französischen Patentschrift 809573 vom 8. August 1936 ist die Herstellung von Firnissen, Fil-

men und Kunststoffen aus Polymerisations- oder Kondensationsprodukten von aliphatischen Vinylverbindungen und der hydrogenierten Ester natürlicher Harzsäuren beschrieben.

Die Erfindung nach der französischen Patentschrift 811745 vom 9. Oktober 1936 bezweckt die Schaffung neuer Herstellungsarten von Fäden oder Bindfäden aus Polystyrol, wobei bedeutende Vorteile gegenüber den bereits bekannten Fäden erzielt werden sollen, nämlich insbesondere eine größere Biegsamkeit und eine Materialersparnis. Nach einer der Herstellungsarten werden die Polystyrolbindfäden in zwei Stufen erhalten, nämlich durch Herstellung von dünnen Streifen, welche in kleinere Streifen zerschnitten und zu Fäden gezwirnt werden.

Die Herstellung von Kräuselfäden aus Polystyrol und ähnlichen Stoffen mit besonderen Eigenschaften und eine Vorrichtung zur Verarbeitung derselben ist in der französischen Patentschrift 816653 vom 6. Juli 1936 beschrieben.

Gemäß der französischen Patentschrift 820747 soll die Erzeugung von Polyvinylharzen mit bestimmten Eigenschaften und nach besonderen Regeln erfolgen. Außerdem wird ein Verfahren angegeben, nach welchem die der Reaktion unterzogene Mischung oder das aus dieser Reaktion stammende Kunstharz zu Filmen oder Fäden verformt wird, erwünschtenfalls bei einer Behandlung zur Herabsetzung des Prozentsatzes freier Hydroxylgruppen.

In der französischen Patentschrift 822298 vom 27. Mai 1937 ist ein Verfahren zur Herstellung plastischer Stoffe, von Filmen und Fäden aus Polyvinylchlorid beschrieben. Dasselbe besteht in der Verwendung der aus den Polyalkoholen abgeleiteten zyklischen Azetale, insbesondere der aus den Dialkoholen und dem Formaldehyd abgeleiteten, als Lösungsmittel für das polymerisierte Produkt.

Die französischen Patentschriften 823149, 823499 und 823645 vom 16., 23. bzw. 28. Juni 1937 enthalten im wesentlichen denselben Erfindungsgegenstand. Es sollen erfindungsgemäß Platten, Blätter, Stangen oder Fäden aus organischen, warm verformbaren Polymerisationsprodukten gewonnen werden, und zwar bei entsprechenden Temperaturen und Drucken, erforderlichenfalls mit anschließender Streckung, beispielsweise durch Führung derselben unter Strecken über erwärmte Oberflächen. Die Herstellung von spinnfähigen Fäden oder Fasern soll auch durch Aufspalten von dünnen Filmen, Blättern, Bändern oder Schläuchen usw. aus den thermoplastischen organischen Stoffen erfolgen, wobei ebenfalls ein nachheriges Strecken angebracht ist. Als Ausgangsprodukte werden in den Beispielen genannt: Polyvinylchlorid, Polystyrole, Polyvinylester, Polyakrylsäureester usw., evtl. in Verbindung mit Zellulosederivaten.

Die Herstellung elastischer Gegenstände aus Polyvinylalkohol ist sodann der französischen Patentschrift 825552 vom 13. August 1937 zu entnehmen. Nach der Erfindung erwärmt man eine Polyvinylalkoholmischung, mit 15—50 Gewichtsteilen erweichender Mittel und evtl. mit organischen oder anorganischen Füllmitteln versehen, auf eine Temperatur von 135 bis 180°, so daß die Mischung frei von überschüssigen Wassermengen ist, und man bewirkt gleichzeitig oder nachher auf diese Mischung eine Pressung. Die Pressung erfolgt in einer Ausspritzmaschine, deren Düse auf eine Temperatur von 135 bis 180° erwärmt ist.

Schließlich sei noch auf die französische Patentschrift 832347 vom 21. Januar 1938 verwiesen, nach welcher plastische Textilfasern oder Massen durch Behandlung einer Vinyllösung oder eines Vinylniederschlages in Gegenwart vegetabilischer oder animalischer Kaseine oder Gemische von solchen gewonnen werden sollen, wobei den Lösungen solche von Fetten, Leimen, vegetabilischen Stoffen od. dgl. hinzugefügt werden.

Während nun die aus Vinylverbindungen hergestellten Kunststoffe, insbesondere die Kunstfäden usw., infolge ihrer thermoplastischen Eigenschaften gegenwärtig noch nicht in jeder Beziehung befriedigen, ist durch die Verwendung von gewissen Polyamiden bzw. Superpolyamiden für die Herstellung derartiger Kunststoffe ein Weg beschritten worden, welcher die Eigenschaften der tierischen Faser vollständig nachzuahmen gestattet, wobei aber die Erzeugnisse die Naturprodukte hinsichtlich Festigkeit und Elastizität ganz wesentlich übertreffen. Dieses Gebiet ist bisher fast ausschließlich von der Firma E. I. Dupont de Nemours & Co. in Wilmington, USA., bearbeitet worden, und zwar von W. H. Carothers, der auch Erfinder eines synthetischen Kautschuks, des Duprens, ist. Das neue Produkt hat, wie eingangs bereits erwähnt, den Namen „Nylon" erhalten, und das Wesentliche an der Erfindung ist die Kondensation von Aminosäuren zu so großen Molekülen, daß diese fadenbildende Eigenschaften besitzen. Die Kondensation muß unter Ausschaltung der Luft bei höheren Temperaturen stattfinden. Vorzugsweise arbeitet man in einer Atmosphäre von Stickstoff, und die so gewonnene Masse ist derart beschaffen, daß man aus ihr direkt ohne Mitverwendung eines Lösungsmittels Fäden ziehen kann. Für den Prozeß werden solche Aminosäuren verwendet, bei denen die saure Karboxylgruppe und die basische Aminogruppe durch eine größere Anzahl von Methylengruppen getrennt sind; auch aromatische Kerne können in der Kette enthalten sein. Obgleich die textilen Eigenschaften denen von Wolle und Seide sehr nahekommen, ist die strukturelle Ähnlichkeit mit diesen jedoch nur sehr bedingt.

Das älteste, in dem bearbeiteten Zeitraum auf diesem Gebiet festgestellte Franz. P. stammt vom 16. Oktober 1933 und trägt die Nummer 764215. Es betrifft die Herstellung von Kondensationsprodukten der Polyamide von Polykarboxylsäuren mit Formaldehyd oder seinen Polymeren oder den entsprechenden Methylolverbindungen und ihren Mischungen bei warmer Kondensation, vorzugsweise unter Zusatz von Kondensationsmitteln, bis zur Bildung von harzartigen Stoffen, die erforderlichenfalls einer zusätzlichen Härtung unterworfen werden sollen. An Stelle der genannten Ausgangsmaterialien kann man auch Amide oder Thioamide der Polyamino-N-carboxylsäuren verwenden. Die Verwendung dieser Stoffe zur Herstellung von Fäden ist hier noch nicht genannt.

Erst im Jahre 1935, und zwar mit dem Datum des 24. Mai, ist das erste Franz. P. der Firma Dupont de Nemours & Co. mit der Nummer 790521 und den Zusätzen 47615 vom 24. Juli 1936, 48571 vom 1. Juni 1937 und 48742 vom 25. August 1937 festzustellen. In diesen Patentschriften ist die Herstellung von Kunstfäden, Folien, Filmen usw. aus Superpolyamiden beschrieben, welche durch die Wärmebehandlung eines Diaminosalzes oder eines karboxylsauren Salzes oder

Mischungen davon gewonnen werden. Die Herstellung erfolgt unter Wärmebehandlung, und zwar gegebenenfalls in Gegenwart von Essigsäure, Propylsäure, Stearinsäure, Benzoesäure, Anhydriden von Monosäuren, Estern derselben, von Salzen der Monosäuren mit stickstoffhaltigen Basen usw. in geringen Mengen und fast vollständig unter Sauerstoffausschluß. Das Zusatzpat. 48742 betrifft ein Spinn- bzw. Auspreßverfahren von Superpolyamiden in geschmolzenem Zustand unter den dabei notwendigen Bedingungen. Das gesponnene oder ausgepreßte Material wird nach der Formung, welche bei höherer Temperatur stattfindet, kalt ausgezogen, wobei das vorher hinzugefügte schmelzpunktsenkende Mittel, beispielsweise ein Phenol, wie das Orthohydroxydiphenyl oder Alpha- bzw. Beta-Naphthol, vor oder nach dem Strecken wieder entfernt werden kann.

In dem Franz. P. 824548 vom 19. Juli 1937 ist ein Verfahren zur Verbesserung der Eigenschaften von Superpolymeren mit linearer Kondensation, die nicht gerichtete oder teilweise gerichtete Fasern bilden können, beschrieben. Das Verfahren bezieht sich besonders auf das Kaltstrecken und eignet sich für Superpolyamide aus dibasischen Diaminosäuren. Das Superpolymer wird in geschmolzenem Zustand durch Eintauchen in eine nichtlösende, relativ kalte Hydroxydverbindung, wie Wasser, Alkohol, Glykol, Hydroxyketone usw., getaucht und danach, solange es noch feucht ist, kalt gestreckt.

Die Erfindung nach der französischen Patentschrift 826070 vom 27. August 1937 bezweckt hauptsächlich die Herstellung von Polyamiden durch Wärmebehandlung, vorzugsweise unter Sauerstoffausschluß und erwünschtenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels aus Diaminen oder dibasischen Karboxylsäuren oder ihren gleichwertigen Verbindungen mit einer Gesamtlänge des Radikals von wenigstens 7. Man verwendet eine dibasische Säure nach der Formel:

$$HOOCCH_2OROCH_2COOH,$$

bei der R ein zweiwertiges organisches Radikal oder ein amidbildendes Derivat einer entsprechenden Säure ist, z. B. der Diphenylolpropanessigsäure. Wenigstens einer der zur Reaktion kommenden Stoffe soll in der Atomkette zwischen den aktiven Gruppen ein Atom der Sauerstoffgruppe, insbesondere Sauerstoff oder Schwefel, enthalten. Schließlich betrifft die Erfindung noch die Herstellung von Gespinsten, Fasern, plastischen Massen und ähnlichen Stoffen aus dem gebildeten Polyamid.

Die Herstellung von Wollersatzstoff und ganz oder teilweise mit Ersatzstoffen hergestellte Gewebe aus einem oder mehreren synthetischen Superpolymeren mit linearer Kondensation, insbesondere aus Superpolyamiden, wird in der französischen Patentschrift 833755 vom 14. Februar 1938 beschrieben. Die Gespinste oder Fasern setzen sich ganz oder teilweise aus Polyhexamethylenadipinsäureamid zusammen, und sie sollen mit besonderen Eigenschaften, beispielsweise Kräuselung, Noppung und anderen Eigenschaften, welche den natürlichen Fasern nachgeahmt sind, ausgestattet sein.

Der Vollständigkeit halber sei noch auf die französische Patentschrift 833756 vom 14. Februar 1938 verwiesen, in welcher die Formherstellung von Textilien aus Linearpolymeren, besonders aus Polyamiden, beschrieben ist. Die fertiggestellten Gewebe, besonders Strümpfe, werden auf eine starre Form gezogen und in diesem Zustande unter Erwärmung mit einem Quellmittel behandelt, das nicht zugleich Lösungsmittel für das betreffende Polymer ist, wobei die angewandte Temperatur den Schmelzpunkt des Polyamids nicht erreichen darf. Als Quellmittel werden OH-haltige Verbindungen, wie Wasser und Methylalkohol, eventuell auch in Dampfform, verwendet. Die auf diese Weise behandelten Gewebe behalten die ihnen erteilte Form auch bei eventuell darauffolgenden Behandlungen mit warmen Lösungen, z. B. beim Färben, bei. Das Verfahren eignet sich besonders für die Bearbeitung von Linearpolymeren aus Polymethylenadipin- und -sebazinsäureamiden.

Weltzien hat die Nylon-Faser untersucht und stellt fest, daß sie Festigkeiten von 3 bis 6 g pro denier aufweist bei einer Dehnung von 9,8 Proz., wovon etwa 90 Proz. elastische Dehnung ist. Die Faser ist knitterfest sowie gegen Wärme und Feuchtigkeit unempfindlich. Die Fäden können in höchster Feinheit bis zu 0,2 denier herunter ausgesponnen werden und sind mit sauren Wollfarbstoffen anfärbbar (Monatshefte für Seide und Kunstseide, Januarheft 1939, S. 3—5).

Bei Betrachtung dieser Daten kann man sich des Gedankens nicht erwehren, daß hier vielleicht die ideale künstliche Textilfaser vorliegt, welche von der Fachwelt, insbesondere in den letzten Jahren, angestrebt wird. Indessen dürfte, abgesehen von dem wahrscheinlich noch recht hohen Herstellungspreis, „ein weitgehenderes Urteil über die bemerkenswerte neue Faser", wie Weltzien an der schon zitierten Stelle ausführt, „erst möglich sein, wenn Proben von Garnen und Waren daraus vorliegen. Wirklich interessant wird die Angelegenheit erst dann, wenn die Fäden im größeren Umfang in der Weberei oder in geschnittener und gekräuselter Form als neue Zellwoll-Art in die mechanische Spinnerei gelangen. Erst wenn die Nylon-Faser sich auch hier bewährt, wird man sagen dürfen, daß nicht nur eine neue Kunstseidenart, sondern ein neuer Textilrohstoff gefunden ist, und erst dann wird sich zeigen, ob die jetzt noch stark übertriebenen Vergleiche mit dem Viskoseverfahren berechtigt sind."

Dieser Beurteilung schließt sich der Verfasser voll und ganz an.

Berichtigung

zur Arbeit A. Frey-Wyssling (Zürich), „Analyse der Formdoppelbrechungskurven" in Kolloid-Z. **90**, 33 (1940):

In Text und Legende zu Fig. 4, S. 35, muß es anstatt „Sinuskurve" / „Parabel", und zu Fig. 6, S. 36, anstatt auf einer „Tangenskurve" auf einer „Geraden" heißen.

Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Wo. Ostwald in Leipzig.
Für die Anzeigen verantwortlich: Rudolf Jänig, Dresden-Bl.
Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig. Buchdruckerei Albert Hille, Dresden-N. — Pl. 4.

Mitteilungen

der

KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Anschrift für Anmeldungen und Vereinssachen: Dozent Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Anschrift für Zahlung von Mitgliedsbeiträgen:
Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl., Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

März 1940

1. Vorsitzender: Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Stellv. Vorsitzende: Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden A 24, Altenzeller Straße 31
Prof. Dr. H. Siedentopf, Jena, Kaiser-Wilhelm-Straße 7
Schatzmeister: Dr.-Ing. e. h. Th. Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32
Schriftführer: Dozent Dr. H. Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Mitglied der Kolloid-Gesellschaft kann jede für Kolloidwissenschaft interessierte Person oder Firma werden, gegen deren Wahl nach zweimonatiger Veröffentlichung in der Kolloid-Zeitschrift kein Einspruch erhoben wird.

Um Mitglied zu werden teilt man dem Schriftführer der Kolloid-Gesellschaft, Herrn Doz. Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstr. 2, diese Absicht unter Nennung zweier befürwortender Mitglieder der Gesellschaft mit. Sind solche Mitglieder nicht bekannt, so setze man sich unter näherer Personenangabe ebenfalls mit dem Schriftführer in Verbindung, der weiteres veranlassen wird.

Die Mitgliedsbeiträge betragen für physische Personen 3 RM (für immatrikulierte Studenten und akademische Assistenten 1,50 RM), für juristische Personen (Firmen und Institute) 10 RM.

Zweck der Kolloid-Gesellschaft ist die Pflege der reinen und angewandten Kolloidwissenschaft und ihrer Nachbargebiete, sowie die Pflege und Förderung der persönlichen Beziehungen zwischen ihren Vertretern.

Neu-Aufnahmen

Gemäß § 3 der Satzungen erfolgt die Aufnahme neuer Mitglieder auf Antrag und Befürwortung zweier Mitglieder der Gesellschaft. Erfolgt innerhalb zweier Monate nach der Veröffentlichung kein Einspruch, so gilt die Aufnahme als vollzogen.

Demnach gelten die in der Januar-Nummer der „Kolloid-Zeitschrift" vorgeschlagenen Personen als aufgenommen.

Neu-Anmeldungen

Durch Wo. Ostwald und H. Erbring:

Phrix-Gesellschaft m. b. H., Hirschberg/Riesengebirge.

Tagesnachrichten

Berlin. Prof. Dr. A. Stock wurde vom Verein schwedischer Chemiker die Nordblad-Ekstrand-Denkmünze verliehen.

Breslau. Dr. O. Neunhöffer wurde zum Dozenten für Chemie an der Universität und Technischen Hochschule ernannt.

Dresden. Prof. Dr.-Ing. Wilhelm Steinkopf, Ordinarius für organische Chemie an der Technischen Hochschule, wurde von seinen amtlichen Verpflichtungen entbunden.

Prof. Dr. W. M. Guertler, Ordinarius und Direktor des Instituts für Metallurgie und Werkstoffkunde an der Technischen Hochschule sowie Leiter des Instituts für angewandte Metallkunde der Technischen Hochschule Berlin, Begründer der Zeitschrift für Metallkunde, feierte am 10. März seinen 60. Geburtstag.

Dr. L. Reichel wurde zum Dozenten neuer Ordnung für Organische Chemie ernannt.

Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 % Ermäßigung

Frankfurt a. M. Dr. Dr. e. h. R. E. Liesegang, Vorstand des Instituts für Kolloidforschung in Frankfurt a. M., ist zum Mitglied der Kaiserl. Leopold.-Carolin. Deutschen Akademie der Naturforscher in Halle ernannt worden.

Gießen. Dr. L. Hock, a. o. Prof., wurde zum außerplanmäßigen Prof. für Physikalische Chemie ernannt.

Göttingen. Dem außerplanmäßigen Prof. Dr. Hans Küstner wurde unter Ernennung zum a. o. Prof. der Lehrstuhl für Medizinische Physik und Biophysik übertragen.

Graz. Hofrat Prof. Dr. Dr. phil. h. c. Dr.-Ing. e. h. F. Emich, Altmeister auf dem Gebiet der Mikroanalyse und Mikrochemie, ist am 22. Januar im Alter von 79 Jahren verstorben.

Heidelberg. Dr. phil., Dr.-Ing. Ernst Jänecke, Honorarprof. der Physikalischen Chemie, beging am 4. März seinen 65. Geburtstag.

Innsbruck. Prof. Dr. C. A. Knorr, München, erhielt einen Lehrauftrag für physikalische Chemie an der Universität Innsbruck.

Kiel. Dr. habil. K. Zerbe, Dozent für chemische Technologie, wurde zum außerplanmäßigen Prof. ernannt.

Köln. Der a. o. Prof. Dr. Johannes Malsch wurde zum o. Prof. für Angewandte Physik ernannt.

Leipzig. Dr. G. Heller, a. o. Prof. für Chemie, feierte am 1. März sein goldenes Doktorjubiläum.

Dr. W. Poethke, Dozent der Chemie an der Universität, wurde beauftragt, in der Philosophischen Fakultät Homöopathie für Pharmazeuten in Vorlesungen und Übungen zu vertreten.

Leoben. Dr. phil. habil. F. Schwarz erhielt die Dozentur für Technische Chemie an der Montanistischen Hochschule.

Marburg. Geh. Rat Prof. Dr. Dr. med. h. c., Dr.-Ing. e. h. R. Schenck, Direktor des Staatlichen Forschungsinstituts für Metallchemie, Vorsitzender der Deutschen Bunsen-Gesellschaft, feierte am 11. März seinen 70. Geburtstag.

Prag. Dr. E. Eigenberger, Dozent für Organische Chemie, wurde beauftragt, in der Allgemeinen Abteilung der Technischen Hochschule die Chemie der Kunststoffe und Anstrichmittel in Vorlesungen und Übungen zu vertreten.

Sofia. Prof. Dr. I. N. Stranski, Direktor des Physikalisch-Chemischen Instituts der Universität, wurde zum korrespondierenden Mitglied der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen ernannt.

Wien. Dr. Ludwig Ebert, a. o. Prof. für Physikalische Chemie an der Technischen Hochschule Karlsruhe, hat einen Ruf als Ordinarius und Leiter des I. Chemischen Instituts erhalten.

Die Mitgliedsbeiträge für 1940

sind fällig. Sie betragen wiederum

RM 3.— für Einzelmitglieder,
„ 1.50 „ nicht promovierte Studenten und akademische Assistenten,
„ 10.— „ Firmen und Institute.

Wir bitten diejenigen Mitglieder, die nicht bereits gezahlt haben, um alsbaldige Überweisung auf das Postscheckkonto der Kolloid-Gesellschaft e. V., beim Postscheckamt Dresden Nr. 347 60.

Ausländer zahlen der Einfachheit halber am besten für mehrere Jahre im voraus, und zwar durch Postanweisung, durch Bankscheck oder in Banknoten in der Währung ihres Landes (umgerechnet zum amtlichen Kurs) direkt an den Schatzmeister Dr. Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32.

Nach Eingang des Beitrages wird die quittierte Mitgliedskarte zugesandt.

Mitglieder, die noch einen Beitragsrückstand haben, also noch nicht im Besitz der Mitgliedskarte für 1939 sind, bitten wir, diesen jetzt sofort mit auszugleichen.

Beiträge, die nicht umgehend eingehen, werden zuzüglich Spesen durch Postnachnahme eingezogen.

Bei dieser Gelegenheit bitten wir unsere Mitglieder auch darum, uns Änderungen ihrer Anschrift stets unverzüglich mitzuteilen.

Die Ultrazentrifuge

Theorie, Konstruktion und Ergebnisse

Von Prof. Dr. **The Svedberg**
Dir. des Physikal.-Chem. Inst. der Univ. Upsala

und Dr. **K. O. Pedersen**
Forschungsassist. am Physikal.-Chem. Inst. der Univ. Upsala

Unter Mitarbeit von

J. H. Bauer und **E. G. Pickels**, New York — **G. Boestad**, Stockholm — **E. O. Kraemer** und **J. B. Nichols**, Wilmington, Delaware — **O. Lamm**, Upsala — **A. S. Mc Farlane**, London, und **R. Signer**, Bern

XII, 433 Seiten, mit 154 Abb. und zahlreichen Tabellen (1940) Preis RM 35.—, in Leinen geb. RM 37.—

(Handbuch der Kolloidwissenschaft, Bd. 7) Herausgegeben von Prof. Dr. Wo. Ostwald, Universität Leipzig

Einführung in die technische Fließkunde

Von **G. W. Scott Blair,** M. A. (Oxon), Ph. D. (Lond.), A. I. C.

Head of the Chemistry Department, National Institute for Research in Dairying, University of Reading
Part-time Lecturer in Colloids, Sir John Cass Technical Institute, City of London

Deutsche Ausgabe von **H. Kauffmann,** Leipzig

VIII, 132 Seiten, mit 20 Abb. im Text und auf 1 Tafel (1940) Preis RM 8.—, in Leinen geb. RM 9.—

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Registrier- und Diagrammpapiere
in Rollen-, Streifen- und Scheibenform
EMIL HOLTZMANN · SPEYER/RHEIN

PHOTOZELLEN
ORIGINAL-
PRESSLER
für alle photoelektrischen
Untersuchungen
und
Forschungsarbeiten
in der
Chemie
Höchste Betriebssicherheit und Empfindlichkeit.
SPEZIALTYPEN
FÜR DAS GESAMTE SICHTBARE U. UNSICHTBARE SPEKTRUM.
INFRAM G.m.b.H.
LEIPZIG C 1

A.) Geschäfts- und Kredit-**AUSKUNFTE** innerh. Deutschl. direkt v. Platz RM 0.80 bzw. RM 1.— u. Freiumschlag! (Mit Abweichungen lt. Geschäftsbeding.) — Zur weit. Einführg. erhalten Nicht-Abonnent. nur geg. Einsendg. dies. Scheines ein Verzeichn. d. Auskunftserteiler u. 10 Anfragezettel auf 1 Monat z. Probe. Gesch.-Bed.: grat. u. franko!
B.) **SPEZIALAUSKUNFTE** bei Beteiligungen usw. Nach vorheriger Vereinbarung der Gebühren mit der Zentrale.
C.) **EINZUG** von **FORDERUNGEN!**
„HANDELS-RAT" R. Sommer & Co., Auskunfts- und Inkassobüro
Postanschrift: Leipzig S. 36. (Als Inkassobüro zugelassen!)

Einbanddecken
für den **Band 88/89** der „Kolloid-Zeitschrift" sowie für frühere Bände können Sie zum Preise von RM 2.— durch **Ihre Buchhandlung** oder vom **Verlag Theodor Steinkopff, Dresden-Bl.,** beziehen.

MEMBRANFILTER
Verlangen Sie Liste Fill 5
Membranfilter
nach **Prof. Zsigmondy,** in jeder Porenweite für
Membranapparaturen
Filtration · Elektrofiltration
Dialyse · Elektrodialyse
Osmose · Elektroosmose
Membranfiltergesellschaft Sartorius-Werke A.-G. & Co., Göttingen

Verleger: Akad. Verlagsgesellschaft, m. b. H., Leipzig — David Nutt, London — G. E. Stechert & Co., New York — Félix Alcan, Paris — Nicola Zanichelli, Bologna — Ruiz Hermanos, Madrid — Friedrich Kilian's Nachf., Budapest — F. Rouge & Cie., Lausanne — The Maruzen Company, Tokyo

1940 „SCIENTIA" 34 Jahr

Internationale Zeitschrift für Wissenschaftliche Synthese
Erscheint monatlich (jedes Heft 100 bis 120 Seiten)
Schriftleiter: **G. B. Bonino - F. Bottazzi - G. Bruni - A. Palatini**
Generalsekretär: **Dokt. Paolo Bonetti**

ist die einzige Zeitschrift mit einem wahrhaft internationalen Mitarbeiterstab;

ist die einzige Zeitschrift für Synthese und Vereinheitlichung des Wissens, die in ihren Beiträgen die neuesten und wesentlichsten Probleme aller Wissensgebiete behandelt: von der wissenschaftlichen Philosophie, Geschichte der Wissenschaften, dem wissenschaftlichen Unterricht und Fortschritt, der Mathematik, Astronomie, Geologie, Physik, Chemie, Biologie und Physiologie, bis zur Psychologie, der Religionsgeschichte, Anthropologie, den Sprachwissenschaften usw.: sie bringt Abhandlungen, die mitunter die Bedeutung von wissenschaftlichen Untersuchungen haben, wie z. B. über den Beitrag der einzelnen Völker zum Fortschritt der Wissenschaften, über Determinismus, wichtige physikalische und chemische Probleme wie die Relativitätstheorie, Atom- und Strahlungsphysik und Vitalismus. „Scientia" unterrichtet über alle wichtigen Probleme, die die wissenschaftlichen und geistigen Kreise in der ganzen Welt bewegen.

ist die einzige Zeitschrift die sich rühmen kann, unter ihren Mitarbeitern die berühmtesten Gelehrten in der ganzen Welt zu besitzen.

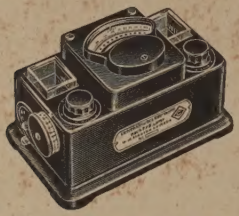
Die Artikel werden in der Sprache ihrer Verfasser veröffentlicht und **in jedem Hefte befindet sich ein Supplement, das die französische Uebersetzung aller nichtfranzösischen Artikel enthält. Die Zeitschrift ist also auch denjenigen, die nur die französische Sprache kennen, vollständig zugänglich.** (*Verlangen Sie vom Generalsekretär der «Scientia» in Mailand ein Probeheft unentgeltlich, unter Einsendung von 50 Pfg. in Briefmarken zur Deckung der Versandspesen.*)

ABONNEMENTSPREIS: Deutschland RM 30.—

Besonders niedrige Preise f. Abonnements auf mehrere Jahre

Auskünfte bei **„SCIENTIA"** Via A. De Togni, 23 Mailand (Italien)

Lichtelektrisches Kolorimeter



Preis RM 350.–

Neues Universalmodell II. Mit Meßtrommel für die Kompensationsmethode. Gleichzeitig geeignet für die Ausschlags- und Vergleichsmethode.

Reflektoreinsatz für feste u. pulverförm. Körper.

Reagensglaseinsatz für Serienmessungen.

Zusatzgerät für Spektrallampen.

Monochromatische Filter.

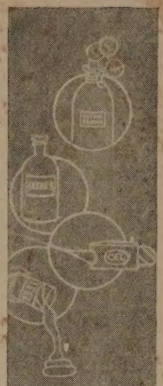
Ausführliche Broschüre steht zur Verfügung.

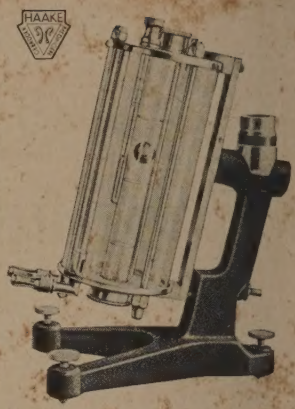
Weitere Druckschriften: Photoelemente, Glanzmesser, Reflexionsmesser, Spaltokular, Beleuchtungsmesser, Multiflex-Galvanometer, Photoelektrische Schaltgeräte für automatische Regelung chem. Vorgänge.

DR. B. LANGE

SPEZIALFABRIK LICHTELEKTRISCHER ZELLEN UND APPARATE

Berlin-Zehlendorf, Hermannstr. 14–18
Fernruf: 85 08 88





HÖPPLER-

VISKOSIMETER D.R.P.

Der führende Absolutzähigkeitsmesser

Unerreicht in: MESSBEREICH: 0,01 bis über 1000000 Centipoise
MESSGENAUIGKEIT: 0,1 bis 0,5 %

Gebrüder Haake, Medingen b. Dresden

Reagenzien Feinchemikalien und wissenschaftliche Präparate

liefert seit 75 Jahren in größter Reinheit

Dr. Theodor Schuchardt G.m.b.H., Chemische Fabrik, Görlitz

Telegramm-Adresse: Schuchardt Görlitz

Emil Pfaffburg und Berthold Block

PB 80

Gesellschaft m. b. H.

Berlin-Dahlem

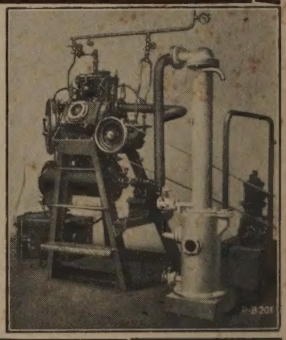
Peter Lennéstraße 36
Fernsprecher: Berlin 76 53 57

Kolloidmühlen

Emulgatoren
Verdampfer
Vakuum-Trockner

Haben Sie Stoffe zu kolloidisieren, zu emulgieren, einzudampfen, zu trocknen, dann wenden Sie sich an uns.

Unsere Versuchsapparate sind für Industrie-Laboratorien unentbehrlich



Diesem Heft liegt ein Prospekt der Verlagsbuchhandlung Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., bei über Koller, Graphische Tafeln zur Beurteilung statistischer Zahlen.